



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 534 244 A1**

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: **92115543.8**

Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08L 51/08, C08L 51/04**

Anmeldetag: **11.09.92**

Priorität: **26.09.91 DE 4131985**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**31.03.93 Patentblatt 93/13**

Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL**

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**W-6700 Ludwigshafen(DE)**

Erfinder: **Niessner, Norbert, Dr.**  
**Buhl'scher Hof 10**  
**W-6701 Friedelsheim(DE)**  
Erfinder: **Seitz, Friedrich, Dr.**  
**Von-Wieser-Strasse 1**  
**W-6701 Friedelsheim(DE)**

**Thermoplastische Formmassen.**

Thermoplastische Formmasse aus - bezogen auf die Summe aus A, B und C -

- A: 5 bis 90 Gew.-% eines ersten Pfcopolymersats A, das gebildet wird aus, bezogen auf A,
- A1: 10 bis 70 Gew.-% einer Pfcophülle aus mindestens 50 Gew.-% einer Vinylverbindung (außer Acrylnitril) und bis zu 50 Gew.-% Acrylnitril und
- A2: 30 bis 90 Gew.-% eines teilchenförmigen Siliconkautschuks als Pfcokern, der einen mittleren Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ ) von 50 bis 500 nm aufweist, und
- B: 5 bis 90 Gew.-% eines zweiten Pfcopolymersats B, das gebildet wird aus, bezogen auf B,
- B1: 5 bis 75 Gew.-% einer Pfcophülle aus mindestens 50 Gew.-% einer Vinylverbindung (außer Acrylnitril) und bis zu 50 Gew.-% Acrylnitril und
- B2: 25 bis 95 Gew.-% eines teilchenförmigen Acrylatkautschuks als Pfcopfundlage, der einen mittleren Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ ) von 50 bis 150 nm aufweist und
- C: 5 bis 90 Gew.-% eines dritten Pfcopolymersats, das gebildet wird aus, bezogen auf C,
- C1: 5 bis 75 Gew.-% einer Pfcophülle aus mindestens 50 Gew.-% einer Vinylverbindung (außer Acrylnitril) und bis zu 50 Gew.-% Acrylnitril und
- C2: 25 bis 95 Gew.-% eines teilchenförmigen Acrylatkautschuks als Pfcopfundlage, der einen mittleren Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ ) von 200 bis 600 nm aufweist.

EP 0 534 244 A1

ASA und ABS-Blends sind bei Raumtemperatur schlagzäh; die Zähigkeit nimmt aber mit sinkender Temperatur schnell ab und unter 0 °C verhalten sich die Werkstoffe ausgesprochen spröde.

Silikonkautschuke haben diese Nachteile nicht.

Thermoplastische Werkstoffe sind daher schon mit Silikonkautschuk modifiziert worden. Im allgemeinen muß dazu der Silikonkautschuk gepropft werden, um die Phasenanbindung an den thermoplastischen Werkstoff zu gewährleisten (niederl. Patentveröffentl. 131 748, US-PS 3 694 478, belg. PS-816/210, DE-PSen 25 39 572, 27 17 192, 36 29 763, 38 36 900, 37 25 576, europ. Patentveröffentl. 307 916, 324 369, 369 245, 370 344, 370 345, 370 346, 370 347; 249 964, 260 559.

Mit Silikonkautschuk modifizierte Kautschuke zur Schlagzähverbesserung sind auch schon mehr als 2-schalig aufgebaut worden: In EP 260 558 und DE 38 01 537 werden Ppropfcopolymere aus einem vernetzten Silikonkautschukern, einer ersten Hülle aus vernetztem Alkylacrylat-Kautschuk und einer zweiten Hülle aus z.B. SAN beschrieben.

EP 326 038 beschreibt ein Kautschuksystem aus Acrylat, das mit einem Silikonkautschuk verbunden und mit einem Vinylmonomeren gepropft ist.

Schließlich beschreiben die europ. Patentveröffentlichungen 369 200, 369 201, 369 202, 369 203, 369 205 mehrstufige Polyorganosiloxan/Polyvinyl-Ppropfcopolymere, hergestellt durch simultane Co/Homopolymerisation mindestens eines Siloxans und mindestens eines vinylgruppenhaltigen Comonomeren, z.B. Styrol und/oder Acrylnitril. Abmischungen von Thermoplasten wie Polyester, Polycarbonate, Polyphenylenether etc. mit diesen Mehrstufen-Ppropfcopolymerisaten weisen gute Zähigkeit, thermische Stabilität und keine Tendenz zur Delamination auf.

Silikonkautschuk ist jedoch teuer. Die beschriebenen Silikonkautschuk-Systeme haben den Nachteil, daß erhebliche Mengen an Silikon zur Schlagzähmodifizierung benötigt werden.

Es ist daher wünschenswert, einen witterungsstabilen Kautschuk, z.B. einen Acrylatkautschuk so zu modifizieren, daß bereits mit geringen Anteilen einer teuren Silikonkautschukkomponente ein gutes Zähigkeitsniveau bei tiefer Temperatur erhalten wird.

EP 370 344 beschreibt solche Mischungen aus Silikon- und Acrylatkautschuk, zusammen mit EPDM-Kautschuken, wobei die beschriebenen Kautschuke gepropft sind mit einem oder mehreren harzbildenden Monomeren (z.B. Styrol und Acrylnitril), also ggf. Ppropfcopolymerisate sind.

Mischungen von Ppropfcopolymerisaten auf Basis von Silikonkautschuken und EPDM-Kautschuken sind in EP 370 345 und solche auf Basis von Silikon- und Acrylatkautschuken sind in EP 370 346 beschrieben. Die hier beschriebenen Mischungen weisen eine befriedigende Kältezähigkeit auf; es werden jedoch immer noch erhebliche Mengen an Silikonkautschuk benötigt, um in der Kälte ein akzeptables Zähigkeitsniveau zu erreichen. Außerdem ist die Zähigkeit von der Verarbeitungstemperatur (Spritztemperatur) immer dann stark abhängig, wenn die Acrylatkautschukkomponente monomodal verteilt ist, d.h. nur entweder als kleinteiliges oder als grobteiliges Emulsionspolymerisat vorliegt. Besitzt sie einen mittleren Teilchendurchmesser, so ist zwar die Abhängigkeit von der Kerbschlagzähigkeit von der Verarbeitungstemperatur verringert, es verschlechtert sich jedoch auch drastisch die Einfärbbarkeit.

Es wurde nun gefunden, daß sowohl das Zähigkeitsniveau bei Raumtemperatur und bei tiefer Temperatur erhöht, als auch die Abhängigkeit der Kerbschlagzähigkeit von der Verarbeitungstemperatur (= Spritztemperatur), verbunden mit einer guten Einfärbbarkeit, deutlich erniedrigt ist, wenn "bimodal verteilt", d.h. klein- und grobteiliger Acrylatkautschuk einerseits und Silikonkautschuk andererseits eingesetzt wird. Zusätzlich ist durch Verwendung dieser Mischungen die multiaxiale Zähigkeit der Abmischungen deutlich besser als die der Einzelkomponenten, und zwar sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 0 °C. Weiterhin sind solche Mischungen besser entformbar, was sich in einem erhöhten Oberflächenglanz im Vergleich zu Mischungen mit Silikonkautschuken, Acrylatkautschukpartikel einheitlicher Größe und eines thermoplastischen spröden Harzes äußert.

Unmittelbarer Erfindungsgegenstand ist eine thermoplastische Formmasse aus - bezogen auf die Summe aus A, B und C -

- A: 5 bis 90 Gew.-% eines ersten Ppropfcopolymerisats A, das gebildet wird aus, bezogen auf A,
- 50 A1: 10 bis 70 Gew.-% einer Ppropfhülle aus mindestens 50 Gew.-% einer Vinylverbindung (außer Acrylnitril) und bis zu 50 Gew.-% Acrylnitril und
- A2: 30 bis 90 Gew.-% eines teilchenförmigen Silikonkautschuks als Ppropfkern, der einen mittleren Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ ) von 50 bis 500 nm aufweist, und
- B: 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% eines zweiten Ppropfcopolymerisats B, das
- 55 gebildet wird aus, bezogen auf B,
- B1: 5 bis 75 Gew.-% einer Ppropfhülle aus mindestens 50 Gew.-% einer Vinylverbindung (außer Acrylnitril) und bis zu 50 Gew.-% Acrylnitril und
- B2: 25 bis 95 Gew.-% eines teilchenförmigen Acrylatkautschuks als Ppropfgrundlage, der einen

mittleren Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ ) von 50 bis 150 nm aufweist und

- C: 5 bis 90 Gew.-% eines dritten Pffropfcopolymerisats, das gebildet wird aus, bezogen auf C,  
 C1: 5 bis 75 Gew.-% einer Pffropfhülle aus mindestens 50 Gew.-% einer Vinylverbindung (außer Acrylnitril) und bis zu 50 Gew.-% Acrylnitril und  
 C2: 25 bis 95 Gew.-% eines teilchenförmigen Acrylatkautschuks als Pffropfgrundlage, der einen mittleren Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ ) von 200 bis 600 nm aufweist.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen die Bestandteile A, B in einem Anteil von jeweils 10 bis 60 und besonders bevorzugt in einem Anteil von 10 bis 40 bzw. 20 bis 60 bzw. 10 bis 30 Gew.-%.

Die Mengenverhältnisse von Pffropfhülle zu Pffropfkern (A1/A2; B1/B2; C1/C2) sind bevorzugt 20 bis 60 zu 40 bis 80 bzw. 20 bis 70 zu 30 bis 80 bzw. 20 bis 70 zu 30 bis 80.

Die zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendbaren Pffropfprodukte auf Basis von Silikonkautschuk werden erhalten, indem Vinylverbindungen oder deren Gemische in Gegenwart von Silikonkautschuk, insbesondere in Gegenwart von in Emulsionsform vorliegendem Silikonkautschuk radikalisch polymerisiert werden, wobei zumindest ein Teil der Monomeren auf den Kautschuk aufgepfropft wird. Geeignete Vinylverbindungen sind beispielsweise vinylaromatische Verbindungen, d.h. Styrol, kern- oder seitenkettensubstituierte Styrole, insbesondere p-Methylstyrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, halogensubstituierte Styrole, z.B. Chlor- oder Bromstyrol, Vinylnaphthalin oder mit den Vorgenannten copolymerisierbare sonstige Vinylverbindungen wie Derivate von  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, so insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, vorzugsweise Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleinimid oder Mischungen daraus.

Bevorzugtes Monomergemisch ist eine Kombination aus Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis ( $\alpha$ -Methyl)Styrol: Acrylnitril = 1:1 bis 10:1.

Geeignete Silikonkautschuke sind beispielsweise die in der DE-OS 3 629 763 beschriebenen Verbindungen. Auf die genannte Offenlegungsschrift wird anstelle einer ausführlichen Beschreibung verwiesen.

Weitere geeignete Silikonkautschuke haben Kern/Mantel-Aufbau: Beispiele sind teilchenförmige Silikonkautschuke, die von einer Schale aus vernetztem Acrylatkautschuk umhüllt sind (vgl. DE-OS 3 617 267), oder teilchenförmige Silikonkautschuke, die einen Kern aus vernetztem Acrylatkautschuk (vgl. DE-OS 3 720 475) oder aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat (vgl. DE-OS 3 720 478) enthalten. Bevorzugt werden die Pffropfprodukte auf Basis von Silikonkautschuken durch Emulsionspolymerisation hergestellt, wobei in Emulsionsform vorliegende, zumindest teilweise vernetzte Silikonkautschuke als Pffropfgrundlage eingesetzt werden.

Derartige Pffropfpolymerisationen sind bekannt, vorzugsweise werden sie bei Temperaturen zwischen 30 und 100 °C unter Verwendung radikalischer Initiatoren durchgeführt, wie organischer oder anorganischer Peroxide, anorganischer Persulfate, z.B. Kaliumpersulfat, Azoinitiatoren, z.B. Azobisisobutyronitril, sowie Redoxsystemen, die aus einem Oxidationsmittel, vorzugsweise einem Peroxid, und einem Reduktionsmittel bestehen, und ggf. unter Zusatz von wäßriger Emulgatorlösung (z.B. anionische oder nicht ionische Emulgatoren, vorzugsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze langkettiger Carbonsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen, z.B. Kaliumoleat, Alkylsulfate mit 10 bis 20 C-Atomen, Alkylsulfonate mit 10 bis 20 C-Atomen oder Alkali- bzw. Ammoniumsalze der disproportionierten Abietinsäure). Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich geführt werden; auch Monomerenzulauf ist möglich.

Außer durch Emulsionspolymerisation ist die Herstellung der Pffropfprodukte prinzipiell jedoch auch durch Suspensions-, Lösungs- oder Massenpolymerisation sowie Kombinationen dieser Verfahren möglich.

Die Pffropfprodukte auf Basis von Silikonkautschuken weisen einen Kautschukgehalt von 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 80 Gew.-%, auf. Die mittleren Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ -Werte) der Silikonkautschuke sind 0,10 bis 0,50  $\mu$ m, vorzugsweise 0,10 bis 0,15  $\mu$ m und 0,25 bis 0,50  $\mu$ m.

Die Komponenten (B) und (C) der erfindungsgemäßen Mischungen werden durch Pffropfmischpolymerisation geeigneter Vinylmonomere (vgl. oben) auf ein vernetztes, kautschukartiges Acrylsäureester-Polymerisat hergestellt. Da bei der Pffropfmischpolymerisation keine 100 %ige Pffropfausbeute erzielbar ist, erhält das Polymerisationsprodukt der Pffropfmischpolymerisation stets einen Anteil an freiem, nicht gepfropftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Unter Pffropfmischpolymerisat im Sinne dieser Erfindung wird jedoch nur der mit Styrol und Acrylnitril tatsächlich gepfropfte Kautschuk bezeichnet. Der Anteil des Pffropfmischpolymerisats in dem Polymerisationsprodukt der Pffropfmischpolymerisation läßt sich in bekannter Weise durch Extraktion des freien, nicht gepfropften Copolymerisats aus dem Polymerisationsprodukt, z.B. im Falle von Polystyrol-acrylnitril mittels Methyläthylketon ermitteln, da die Pffropfgrundlage des Pffropfmischpolymerisats vernetzt und das Pffropfmischpolymerisat somit unlöslich ist. Die Prinzipien des Trennverfahrens wurden schon von Moore, Moyer und Frazer, Appl. Polymer Symposia No. 7, Seite 67 ff (1968) beschrieben.

Unter Pfropfgrad wird im Rahmen dieser Erfindung der prozentuale Anteil des in den Pfropfästen des Pfropfmischpolymerisats chemisch gebundenen Styrols und Acrylnitrils, bezogen auf das gesamte Pfropfmischpolymerisat, verstanden. Der Pfropfgrad läßt sich leicht aus der analytisch bestimmbar Zusammensetzung des methylethylketonunlöslichen Gels berechnen.

Bei den erfindungsgemäßen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugemessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als  $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben, als der Durchmesser, der dem  $d_{50}$ -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der  $d_{50}$ -Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem  $d_{50}$ -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden  $d_{10}$ - und  $d_{90}$ -Werte herangezogen. Der  $d_{10}$ - bzw.  $d_{90}$ -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem  $d_{50}$ -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bis 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient

$$\frac{d_{90}-d_{10}}{d_{50}} = Q$$

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar.

Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden beiden Pfropfmischpolymerisate, Komponenten (B) und (C), erfolgt nach dem an sich bekannten Methoden in gebräuchlicher Art und Weise. Als Pfropfgrundlage (B1) und (C1) dienen den beiden Pfropfmischpolymerisaten (B) und (C) vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$ . Die vernetzten Acrylsäureester-Polymerisate sollen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter  $-20^{\circ}\text{C}$ , insbesondere unter  $-30^{\circ}\text{C}$  besitzen. Die Ermittlung der Glasübergangstemperatur der Acrylsäureester-Polymerisate kann z.B. nach der DSC-Methode (K.H. Illers, Makromol. Chemie 127 (1969), S. 1, erfolgen. Für die Herstellung der Acrylsäureester-Polymerisate kommen insbesondere die Acrylsäurealkylester mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest in Betracht. Als Acrylsäurealkylester, die zur Herstellung der Acrylsäureester-Polymerisate geeignet sind, seien besonders Acrylsäure-n-butylester und Acrylsäureethylhexylester genannt. Die Acrylsäureester können bei der Herstellung der als Pfropfgrundlage dienenden Acrylsäureester-Polymerisate allein oder auch in Mischung miteinander eingesetzt werden.

Um vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate zu erhalten, wie sie als Pfropfgrundlage (B1) und (C1) für die Herstellung der Pfropfmischpolymerisate (B) und (C) eingesetzt werden sollen, wird vorzugsweise die Polymerisation der Acrylsäureester in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlagen eingesetzten gesamten Monomeren, eines copolymerisierbaren, multifunktionellen, vorzugsweise bifunktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren durchgeführt. Als solche bi- oder multifunktionellen Vernetzungs-Monomeren eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzungs-Monomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat oder Diallylphthalat. Als besonders günstiges Vernetzungs-Monomeres hat sich der Acrylsäureester des Tricyklodecenyalkohols erwiesen (vgl. DE-PS 1 260 135).

Die Herstellung des erfindungsgemäß einzusetzenden Pfropfmischpolymerisats (B) kann beispielsweise nach der in der DE-PS 1 206 135 beschriebenen Methode erfolgen. Hierzu wird zunächst die Pfropfgrundlage B1 hergestellt, indem der oder die Acrylsäureester und das multifunktionelle, die Vernetzung bestehende Monomere, gegebenenfalls zusammen mit den weiteren Comonomeren, in wäßriger Emulsion in an und für sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen  $20$  und  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $50$  und  $80^{\circ}\text{C}$ , polymerisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie z.B. Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettsäurealkylsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen, verwendet werden. Vorzugsweise nimmt man die Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Es ist günstig, die Emulgatoren in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage (B1) eingesetzten Monomeren, einzusetzen. Im allgemeinen wird bei einem Wasser- zu Monomeren-Verhältnis

von 2:1 bis 0,7:1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie z.B. Kaliumpersulfat, es können jedoch auch Redox-Systeme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pflropfgrundlage (B1) eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt werden - z.B. Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat - sowie 0 bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers - wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres  $\alpha$ -Methylstyrol - bei der Polymerisation verwendet.

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so bestimmt, daß der erhaltene Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats einen  $d_{50}$ -Wert von 50 bis 150 nm, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 100 nm besitzt. Die Teilchengrößen-Verteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng sein. Der Quotient  $Q = (d_{90}-d_{10})/d_{50}$  soll kleiner als 0,5, vorzugsweise kleiner als 0,35 sein.

Zur Herstellung des Pflropfmischpolymerisats (B) wird dann in einem nächsten Schritt in Gegenwart des Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats ein Monomeren-Gemisch aus z.B. Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol, p-Methylstyrol, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus, insbesondere Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol zu Acrylnitril in den Monomeren-Gemisch im Bereich von 80:20 bis 65:35, vorzugsweise im Bereich von 75:25 bis 70:30, liegen soll. Es ist vorteilhaft, diese Pflropfmischpolymerisation auf das als Pflropfgrundlage dienende vernetzte Polyacrylsäureester-Polymerisat wieder in wäßriger Emulsion unter den üblichen, oben aufgeführten Bedingungen durchzuführen. Die Pflropfmischpolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pflropfgrundlage (B1), wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das aufzupflropfende Monomeren-Gemisch kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pflropfmischpolymerisation wird so geführt, daß ein Pflropfgrad von 25 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 40 Gew.-%, im Pflropfmischpolymerisat (B) resultiert. Da die Pflropfausbeute bei der Pflropfmischpolymerisation nicht 100%ig ist, muß eine etwas größere Menge des Monomeren-Gemisches bei der Pflropfmischpolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pflropfgrad entspricht. Die Steuerung der Pflropfausbeute bei der Pflropfmischpolymerisation und somit des Pflropfgrades des fertigen Pflropfmischpolymerisats (B) ist jedem Fachmann geläufig und kann beispielsweise u.a. durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 ff). Bei der Emulsions-Pflropfmischpolymerisation entstehen im allgemeinen etwa 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Pflropfmischpolymerisat, an freiem, ungepropftem Copolymerisat. Der Anteil des Pflropfmischpolymerisats (B) in dem bei der Pflropfmischpolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode ermittelt.

Die Komponente (C) der erfindungsgemäßen Mischungen besteht aus einem zweiten Pflropfmischpolymerisat auf einem vernetzten Acrylsäureester-Polymerisat als Pflropfgrundlage. Um Massen mit dem erfindungsgemäß gewünschten Eigenschaftsbild zu erhalten, hat es sich als wesentlich herausgestellt, daß das zweite, großteilige Pflropfmischpolymerisat (C) separat von dem ersten, kleinteiligen Pflropfmischpolymerisat (B) hergestellt werden muß. Versucht man die Mischung aus dem Pflropfmischpolymerisaten (B) und (C) dadurch herzustellen, daß man bei der Pflropfmischpolymerisation eine Mischung aus der feinteiligen Pflropfgrundlage (C1) und der großteiligen Pflropfgrundlage (B'') einsetzt, so werden, wie aus den nachfolgenden Versuchen hervorgeht, nicht Produkte mit dem gewünschten Eigenschaftsbild erhalten. Die aufzupflropfenden Monomeren entsprechen dagegen den für A oder B erwähnten.

Als Pflropfgrundlage (C1) bei der Herstellung des zweiten Pflropfmischpolymerisats (C) wird ebenfalls ein vernetztes Acrylsäureester-Polymerisat eingesetzt. Bezüglich der Art der bei der Herstellung der Pflropfgrundlage (C2) einzusetzenden Acrylsäureester, der Art und Menge der Vernetzungs-Monomeren sowie der Art und Menge der gegebenenfalls mitzuverwendenden Comonomeren gelten die weiter oben gemachten Ausführungen, auf die hiermit verwiesen sei.

Im Unterschied zu dem vernetzten Acrylsäureester-Polymerisat, das als Pflropfgrundlage (B1) zur Herstellung des Pflropfmischpolymerisats (B) eingesetzt wird, soll das vernetzte Acrylsäureester-Polymerisat, das als Pflropfgrundlage (C1) zur Herstellung des Pflropfmischpolymerisats (C) dient, großteilig sein. Das bei der Herstellung des zweiten Pflropfmischpolymerisats (C) als Pflropfgrundlage (C1) einzusetzende Acrylsäureester-Polymerisat soll einen mittleren Teilchendurchmesser (Gewichtsmittel) im Bereich von 200 bis 600 nm, vorzugsweise im Bereich von 250 bis 400 nm besitzen. Es ist erstrebenswert, wenn dieses großteilige, vernetzte Acrylsäure-Polymerisat (C2) eine enge Teilchengrößenverteilung aufweist, wobei es günstig ist, wenn der Quotient  $Q = (d_{90}-d_{10})/d_{50}$  kleiner als 0,3, vorzugsweise als 0,2 ist. Die Herstellung des als Pflropfgrundlage (C2) dienenden großteiligen vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats kann nach

den bekannten Polymerisationsweisen zur Herstellung großteiliger Dispersionen vorgenommen werden, erfolgt jedoch zweckmäßigerweise nach der Saatlatex-Methode, wie sie in der DE-PS 1 911 882 für die Herstellung von ASA-Polymerisaten beschrieben ist. Nach dieser Methode wird zur Herstellung des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisat-Latex mit einem mittleren Teilchendurchmesser in dem oben erwähnten Bereich ein Saatlatex vorgelegt, dessen Teilchendurchmesser vorzugsweise unter 120 nm liegt und der durch übliche Emulsionspolymerisation der Acrylsäureester, der Vernetzungs-Monomeren sowie der gegebenenfalls verwendeten Comonomeren in der für die Herstellung der feinteiligen Pfropfgrundlage (B1) beschriebenen Weise erzeugt worden ist. Die Weiterpolymerisation dieses Saatlatex erfolgt durch Zugabe von weiteren Monomeren und Emulgator.

Dabei werden die Bedingungen in bekannter Weise [s. z.B. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), S. 2929 bis 2938] so eingestellt, daß lediglich die vorhandenen Polymerisatpartikeln des Saatlatex weiterwachsen, aber keine neuen Latexteilchen gebildet werden. Die Teilchengröße des resultierenden großteiligen Latex läßt sich durch Variation des Mengenverhältnisses von Saatlatex zu Monomeren in der gewünschten Weise einstellen.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen zweiten Pfropfmischpolymerisats (C) wird in Gegenwart des zuvor hergestellten großteiligen Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats (C1) wiederum ein Monomeren-Gemisch polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis im Falle von Styrol und Acrylnitril in diesem Monomeren-Gemisch 80:20 bis 65:35 (S:A) betragen soll. Die Pfropfmischpolymerisation wird dabei wie bei der Herstellung des feinteiligen Pfropfmischpolymerisats (B) in Emulsion durchgeführt. Dabei werden die üblichen Polymerisationshilfsmittel wie Katalysatoren, Regler und Emulgatoren, und auch die üblichen Polymerisationsbedingungen wie Temperatur u. dgl. angewendet, wie sie bereits weiter oben für die Emulsionspolymerisation beschrieben worden sind. Bei der Pfropfmischpolymerisation zur Herstellung des zweiten Pfropfmischpolymerisats (C) wird das Monomeren-Gemisch in solchen Mengen eingesetzt und werden solche Polymerisationsbedingungen eingestellt, daß ein Pfropfmischpolymerisat mit einem Pfropfgrad von 20 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, resultiert. Wegen der Einstellung des Pfropfgrades bei der Pfropfmischpolymerisation und der Bestimmung des Anteils des Pfropfmischpolymerisats im Polymerisationsprodukt gelten die für die Herstellung des ersten Pfropfmischpolymerisats (B) gemachten Ausführungen entsprechend.

Neben den Pfropfmischpolymerisaten (A), (B) und (C) enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen als weitere Komponente (D) eine Hartkomponente aus einem oder mehreren Copolymerisaten der o.g. Vinylmonomeren, z.B. von Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril. Der Acrylnitril-Gehalt in diesen Copolymerisaten der Hartkomponente (D) muß ggf. 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das jeweilige Copolymerisat der Hartkomponente, betragen. Zu dieser Hartkomponente (D) zählen auch die bei der Pfropfmischpolymerisation zur Herstellung der Komponenten (A), (B) und (C) entstehenden freien, nicht gepfropften Copolymerisate. Je nach den bei der Pfropfmischpolymerisation für die Herstellung der Pfropfmischpolymerisate (A), (B) und (C) gewählten Bedingungen kann es möglich sein, daß bei der Pfropfmischpolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Hartkomponente (D) gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch nötig sein, die bei der Pfropfmischpolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Hartkomponente (D) abzumischen.

Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Hartkomponente (D) kann es sich um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat ein  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder ein  $\alpha$ -Methylstyrol/Styrol-Acrylnitril-Terpolymerisat handeln. Diese Copolymerisate können einzeln oder auch in Mischung miteinander für die Hartkomponente eingesetzt werden, so daß es sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten Hartkomponente (D) der erfindungsgemäßen Mischung beispielsweise um eine Mischung aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. In dem Fall, in dem die Hartkomponente (D) der erfindungsgemäßen Massen aus einer Mischung von einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat besteht, soll der Acrylnitril-Gehalt der beiden Copolymerisate tunlichst nicht mehr als 10 Gew.-% vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, voneinander abweichen. Die Hartkomponente (D) der erfindungsgemäßen Massen kann jedoch auch nur aus einem einzigen Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat bestehen, nämlich dann, wenn bei den Pfropfmischpolymerisationen zur Herstellung der Komponenten (A), (B) und (C) als auch bei der Herstellung der zusätzlichen, separat hergestellten Hartkomponenten von dem gleichen Monomer-Gemisch aus Styrol und Acrylnitril ausgegangen wird.

Die zusätzliche, separat hergestellte Hartkomponente (D) kann nach den herkömmlichen Methoden erhalten werden. So kann beispielsweise die Copolymerisation des Styrols und/oder  $\alpha$ -Methylstyrols mit dem Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wäßriger Emulsion durchgeführt werden. Die Hartkomponente (D) hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 40 bis 100, insbesondere von 50 bis 80. Die Bestimmung der Viskositätszahl erfolgt analog DIN 53 726; dabei werden 0,5 g Material in 100 ml

Dimethylformamid gelöst.

Die erfindungsgemäßen Mischungen aus den Komponenten (A), (B), (C) und (D) können als weitere Komponente (E) alle Zusatz- oder Hilfsstoffe enthalten, wie sie für die ASA-Polymerisate üblich und gebräuchlich sind. Als solche Zusatz- und/oder Hilfsstoffe seien beispielsweise genannt: Füllstoffe, weitere verträgliche Kunststoffe, Antistatika, Antioxidantien, Flammenschutzmittel und Schmiermittel. Die Zusatz- und Hilfsstoffe werden in üblichen und wirksamen Mengen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis zu insgesamt etwa 30 Gew.-%, bezogen auf die Mischung (A + B + C), eingesetzt.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Massen trotz des relativ hohen Anteils an großteiligem Pflropfmischpolymerisats (B) eine sehr gute Einfärbbarkeit besitzen. Unter Einfärbbarkeit wird dabei die Erzielung brillanter Farbtöne mit möglichst kleinen Pigmentmengen verstanden. Die erfindungsgemäßen Massen können daher als Zusatzstoff (E) insbesondere Farbstoffe und Pigmente eingemischt enthalten. Die Farbstoffe oder Pigmente werden der Mischung üblicherweise in Mengen von etwa 0,02 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mischung (A + B + C), zugesetzt. Als Farbstoffe und Pigmente kommen beispielsweise in Betracht: Cadmiumsulfid, Kupferphthalocyanin, Eisenoxide, feinteilige Ruße. Die aus diesen eingefärbten Massen hergestellten Formkörper zeichnen sich durch einen ausgezeichneten Farbeindruck aus, wobei brillante und leuchtende Farbtöne ohne jede Eintrübung oder Grauschleier erhalten werden können. Die aus den gefärbten Massen durch Spritzguß hergestellten Formkörper besitzen überraschenderweise auch praktisch keine unterschiedliche Farbtonung im Bereich der Angußstelle und der Bindeaht, wie sie in unerwünschter Weise bei der Spritzgußverarbeitung von gefärbten ASA-Polymerisaten auf Basis von kleinteiligen Pflropfmischpolymerisaten der Komponente (A) ansonsten in starkem Maße zu beobachten sind. Die durch Spritzguß verarbeiteten, gefärbten erfindungsgemäßen Massen zeigen hingegen eine gute Farbegalität im Bereich der Angußmarkierung und der Bindeaht. Die Massen der Erfindung besitzen neben der guten Einfärbbarkeit im Vergleich zu den bekannten ASA-Polymerisaten auch eine stark verbesserte Kerbschlagzähigkeit. Wie die nachfolgenden Beispiele zeigen, liegt dabei die Kerbschlagzähigkeit der erfindungsgemäßen Mischungen weit über den entsprechenden Werten der Einzelkomponenten.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung wurde aus der integralen Massenverteilung nach der weiter oben angegebenen Methode bestimmt. Die Ermittlung der Pflropfausbeute und somit des Anteils des Pflropfmischpolymerisats in den bei der Pflropfmischpolymerisation erhaltenen Produkt erfolgt durch Extraktion dieses Polymerisationsproduktes mit Methylethylketon bei 25 °C. Der Pflropfgrad der Pflropfmischpolymerisate, d.h. der prozentuale Anteil vom im Pflropfmischpolymerisat enthaltenen gepflropften Styrol und Acrylnitril, ergibt sich am einfachsten aus der elementaranalytischen Bestimmung von Stickstoff (aus Acrylnitril) und Sauerstoff (aus Acrylester) in Methylethylketon unlöslichen Gel. Die Viskositätszahl der Hartkomponenten wurde, wie bereits beschrieben, in Dimethylformamid gemessen. Die Kerbschlagzähigkeit der Massen wurde nach DIN 53 435 an gespritzten Normkleinstäben bei 23 °C und bei -40 °C ermittelt. Die Spritztemperatur für die Normkleinstäbe betrug dabei 220, 250 und 280 °C. Die Beurteilung der Einfärbbarkeit erfolgte visuell am eingefärbten, durch Spritzguß hergestellten Formkörpern. Zur Einfärbung der Massen wurde dabei in allen Fällen 1 % Cadmiumrot verwendet. Die Einfärbbarkeit wurde aufgrund des erhaltenen Farbeindruckes wie folgt benotet:

- Note 1: rein, brillant und klar
- Note 2: rein, beinahe brillant, fast klar
- Note 3: etwas stumpf, leicht verschleiert
- Note 4: stumpf, verschleiert
- Note 5: schmutzig und trübe, stark verschleiert.

Die multiaxiale Zähigkeit wurde bei 23 °C nach DIN 53 443 an Rundscheiben gemessen, die bei 280 °C gespritzt wurden.

#### Beispiele und Vergleichsbeispiele

A) Pflropfprodukt auf Basis eines Silikonkautschuks mit mittlerem Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ ) von 135 nm in der Silikonkautschuk-Grundstufe und 165 mm nach der Pflropfung mit Styrol/Acrylnitril. Die Teilchengrößenverteilung des Pflropfproduktes war eng ( $Q = 0,22$ ). Herstellung wie in EP 370 344 beschrieben.

Pflropfgrad: 45 %

## Herstellung des feinteiligen Pfropfmischpolymerisats (B)

(b1) 16 Teile Butylacrylat und 0,4 Teile Tricyclodecenyacrylat werden in 150 Teilen Wasser unter Zusatz von einem Teil des Natriumsalzes einer C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Paraffinsulfonsäure, 0,3 Teilen Kaliumpersulfat, 0,3 Teilen Natriumhydrogencarbonat und 0,15 Teilen Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 60 °C erwärmt. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurden innerhalb von 3 Stunden eine Mischung 82 Teilen Butylacrylat und 1,6 Teilen Tricyclodecenyacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde nachreagieren gelassen. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) wurde zu 76 nm ermittelt. Die Teilchengrößenverteilung war eng (Quotient Q = 0,29).

(b2) 150 Teile des nach (b1) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 40 Teilen einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 75:25) und 60 Teilen Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65 °C erhitzt. Nach Beendigung der Pflropfmischpolymerisation wurde das Polymerisationsprodukt mittels Calciumchloridlösung bei 95 °C aus der Dispersion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pflropfgrad des Pflropfmischpolymerisats betrug 35 %.

## Herstellung des großteiligen Pflropfmischpolymerisats (C)

(c1) Zu einer Vorlage aus 2,5 Teilen des in der Stufe (b1) dieses Beispiels hergestellten Latex wurden nach Zugabe von 50 Teilen Wasser und 0,1 Teilen Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits eine Mischung aus 49 Teilen Butylacrylat und 1 Teil Tricyclodecenyacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 Teilen des Natriumsalzes einer C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Paraffinsulfonsäure in 25 Teilen Wasser bei 60 °C zulaufen gelassen. Nach Zulaufende wurde 2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 %. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel des Latex) wurde zu 288 nm ermittelt. Die Teilchengrößenverteilung war eng (Q = 0,1).

(c2) 150 Teile dieses Latex wurden mit 40 Teilen einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Verhältnis 75:25) und 110 Teilen Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65 °C erhitzt. Das bei der Pflropfmischpolymerisation erhaltene Polymerisationsprodukt wurde dann mittels einer Calciumchloridlösung bei 95 °C aus der Dispersion ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pflropfgrad des Pflropfmischpolymerisats wurde zu 27 % ermittelt.

## Herstellung der Hartkomponente D

Ein Monomeren-Gemisch aus Styrol und Acrylnitril wurde unter üblichen Bedingungen in Lösung polymerisiert. Das erhaltene Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat hatte einen Acrylnitril-Gehalt von 35 % und eine Viskositätszahl von 80 ml/g.

## Herstellung der Abmischungen

Zunächst wurden die Pflropfprodukte jedes für sich mit dem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat in einem Extruder bei 280 °C abgemischt. Die so erhaltenen Mischungen (A + B + D) und (C + D) wurden anschließend in einem Mischextruder bei 280 °C zusammengemischt. Bei der Mischung der Polymerisate wurden 1 % eines Schmiermittels (Diethylphthalat) und der Farbstoff zugesetzt. Es wurden verschiedene Mischungen hergestellt, in denen sich das Verhältnis der Pflropfgrundlagen des feinteiligen Pflropfmischpolymerisats in der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Weise änderte. Die Vergleichsmischungen 1 bis 5 waren dabei so eingestellt, daß die Summe der beiden Pflropfgrundlagen (B1 + B2) des feinteiligen und des großteiligen Pflropfmischpolymerisats (B) und (C) in der gesamten Mischung (A + B + C) stets 25 % betrug. Die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Eigenschaften der Mischungen wurden an den aus diesen Mischungen durch Spritzguß hergestellten Formkörpern ermittelt. Der Kautschukgehalt in den Beispielen 9 bis 11 lag unterhalb oder was identisch mit den Vergleichsversuchen 1 bis 8.



Tabelle

	Vergleichsversuche								Beispiele	
	V1	V3	V4	V5	V6	V7	V8		1	2
Komponente A	-	-	-	-	50	12,5	10		10	15
Komponente B	50	37,5	25	-	-	37,5	-		30	28
Komponente C	-	12,5	25	50	-	-	40		10	7
Komponente D	50	50	50	50	27,5	50	50		50	50
Kautschukgehalt [%]	30	30	30	30	18	29,5	29,5		29,5	29
a <sub>K</sub> (220/23)	8	29	31	19	15	26	17		28	26
a <sub>K</sub> (250/23)	16	31	29	19	13	25	20		27	26
a <sub>K</sub> (280/23)	22	21	22	20	18	23	23		26	25
a <sub>K</sub> (250/-40)	1	1	1	2	8	3	5		5	6
Einfärbbarkeit	1	1	2	5	3	2	4		1	2
Wg [J/m] (23°C)	27	33	32	29	28	29	30		30	32

# Patentansprüche

## 1. Thermoplastische Formmasse aus - bezogen auf die Summe aus A, B und C -

- A: 5 bis 90 Gew.-% eines ersten Pfropfcopolymerisats A, das gebildet wird aus, bezogen auf A,  
A1: 10 bis 70 Gew.-% einer Pfropfhülle aus mindestens 50 Gew.-% einer Vinylverbindung (außer Acrylnitril) und bis zu 50 Gew.-% Acrylnitril und  
A2: 30 bis 90 Gew.-% eines teilchenförmigen Siliconkautschuks als Pfropfkern, der einen mittleren Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ ) von 50 bis 500 nm aufweist, und

- B: 5 bis 90 Gew.-% eines zweiten Pfropfcopolymerisats B, das gebildet wird aus, bezogen auf B,  
 B1: 5 bis 75 Gew.-% einer Pfropfhülle aus mindestens 50 Gew.-% einer Vinylverbindung (außer Acrylnitril) und bis zu 50 Gew.-% Acrylnitril und  
 5 B2: 25 bis 95 Gew.-% eines teilchenförmigen Acrylatkautschuks als Pfropfgrundlage, der einen mittleren Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ ) von 50 bis 150 nm aufweist und  
 C: 5 bis 90 Gew.-% eines dritten Pfropfcopolymerisats, das gebildet wird aus, bezogen auf C,  
 C1: 5 bis 75 Gew.-% einer Pfropfhülle aus mindestens 50 Gew.-% einer Vinylverbindung (außer Acrylnitril) und bis zu 50 Gew.-% Acrylnitril und  
 10 C2: 25 bis 95 Gew.-% eines teilchenförmigen Acrylatkautschuks als Pfropfgrundlage, der einen mittleren Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ ) von 200 bis 600 nm aufweist.

2. Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend ferner ein thermoplastisches Vinylpolymerisat mit einer  
 15 Glastemperatur oberhalb von 30 °C.  
 3. Formmasse nach Anspruch 1, enthaltend als Acrylatkautschuk ein mit Dicyclopentadienylacrylat ver-  
 netztes Polymerisat.  
 4. Formmasse nach Anspruch 1, enthaltend A und B in einer Menge von jeweils 20 bis 70 und C in einer  
 20 Menge von 10 bis 60 Gew.-%.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 5543

### EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,Y	EP-A-0 370 344 (BAYER AG) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 4, Zeile 21 - Zeile 32 * ---	1-4	C08L51/08 C08L51/04
P,Y	EP-A-0 450 485 (BASF AG) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 2, Zeile 50 - Zeile 56 * * Seite 4, Zeile 18 - Zeile 26 * -----	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 07 JANUAR 1993	Prüfer PERSSON E.K.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.92 (P0403)

THIS PAGE BLANK (USPTO) ————



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Publication number:

**0 433 906 A2**

(12)

## EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 90124193.5

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C08F 285/00, C08L 51/00,  
C08L 83/04

(22) Date of filing: 14.12.90

(30) Priority: 18.12.89 JP 327687/89  
31.08.90 JP 229798/90

(43) Date of publication of application:  
26.06.91 Bulletin 91/26

(84) Designated Contracting States:  
DE FR GB NL

(71) Applicant: TOSHIBA SILICONE CO., LTD.  
2-31, Roppongi 6-chome Minato-ku  
Tokyo 106(JP)

Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO.,  
LTD.  
11-24, Tsukiji-2-chome Chuo-ku  
Tokyo 104(JP)

(72) Inventor: Matsumoto, Makoto, c/o Toshiba  
Silicone Co., Ltd.  
2-31, Roppongi 6-chome, Minato-ku  
Tokyo(JP)  
Inventor: Watanabe, Junichiro, c/o Toshiba

Silicone Co., Ltd  
2-31, Roppongi 6-chome, Minato-ku  
Tokyo(JP)  
Inventor: Kurata, Takashi, c/o Japan Synthetic  
Rubber Co Ltd  
11-24, Tsukiji 2-chome, Chuo-ku  
Tokyo(JP)  
Inventor: Ijuin, Noriaki, c/o Japan Synthetic  
Rubber Co Ltd  
11-24, Tsukiji 2-chome, Chuo-ku  
Tokyo(JP)  
Inventor: Huruyama, Tateki, c/o Japan  
Synthetic Rubber Co Lt  
11-24, Tsukiji 2-chome, Chuo-ku  
Tokyo(JP)

(74) Representative: Hansen, Bernd, Dr.  
Dipl.-Chem. et al  
Hoffmann, Eitle & Partner Patent- und  
Rechtsanwälte Arabellastrasse 4  
W-8000 München 81(DE)

(54) Thermoplastic resin and process for producing the same.

(57) A thermoplastic resin containing a graft copolymer obtained by graft-copolymerizing at least one vinyl monomer onto colloidal silica-core silicone-shell particles, and a process for producing the thermoplastic resin.

A colloidal silica-core silicone-shell particles comprising

(A) from 99.9 to 5% by weight of cores which are colloidal silica particles, and

(B) from 0.1 to 95% by weight of shells comprising an organosiloxy group represented by the formula

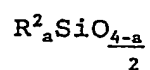


wherein R<sup>1</sup> which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms, Q represents hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, p is an integer of 1 to 3, and q is an integer of 0 to 2, with proviso that (p + q) is an integer of 1 to 3,

and/or a polyorganosiloxane represented by the average composition formula

EP 0 433 906 A2

EP 0 433 906 A2



(II)

wherein  $R^2$  which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms and  $a$  is a number of 0.8 to 3.0, wherein 0.02 to 100 mole% of the sum of  $R^1$  and  $R^2$  are groups containing a reactive unsaturated group.

## THERMOPLASTIC RESIN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a thermoplastic resin having excellent impact resistance, wear resistance, weatherability, and other properties, which contains a copolymer obtained by graft-polymerizing a vinyl monomer onto colloidal silica-core silicone-shell particles comprising colloidal silica particles and a reactive unsaturated group-containing polyorganosiloxane bonded to the silica particles through siloxane bond, and also relates to a process for producing the thermoplastic resin.

BACKGROUND OF THE INVENTION

It is known that colloidal silica is added to water-based resin coating compositions for the purpose of modifying or improving the performance of films formed from the water-based resin coating compositions which are attracting attention from the standpoints of preventing environmental pollution and ensuring safe and hygienic working atmospheres. However, there is a disadvantage that the bonding between the colloidal silica particles added and the organic polymer emulsion is weak and, as a result, the resulting coating films have poor durability. It has therefore been extensively attempted in the field of coating compositions to improve the interfacial adhesion by grafting an organic polymer onto colloidal silica particles.

For example, JP-B-62-58630 (the term "JP-B" as used herein means an "examined Japanese patent publication") discloses a surface-treating agent for metals which is obtained by adding a colloidal silica and a chromium compound to an acrylic resin obtained by the multi-stage emulsion polymerization of an organosilicon compound having both a reactive unsaturated group and an alkoxy group with acrylic monomers. The surface-treating agent gives coatings which impart good corrosion resistance and coating suitability to the metal surface and have excellent adhesion, deep draw processing properties, and anti-block properties.

This surface-treating agent, however, has the following disadvantage. During the process for producing the acrylic resin, alkoxy groups are hydrolyzed into silanol groups, which in some cases form siloxane bonds—(SiOSi)—through subsequent condensation reactions. That is, the siloxane bonds are unevenly distributed in the molecules of the acrylic resin produced, although it is desirable that the portions which can exert an interaction with colloidal silica particles added be evenly distributed in the acrylic resin to improve the interfacial adhesion between the silica particles and the resin. The uneven distribution of siloxane bonds in the molecules results in that siloxane bonds do not present over the whole interfaces between the acrylic resin and colloidal silica particles added. Therefore, sufficient interfacial adhesion cannot be obtained.

JP-A-59-71316 (the term "JP-A" as used herein means an "unexamined published Japanese patent application") discloses an aqueous resin dispersion which is obtained by emulsion-copolymerizing an acrylic monomer, a styrenic monomer, and an organosilicon compound having both a reactive unsaturated group and an alkoxy group in an aqueous medium in the presence of a colloidal silica. The aqueous resin dispersion can form films having excellent durability and good resistance to stains.

JP-A-61-155474 discloses an aqueous coating composition in which an aqueous resin dispersion obtained by emulsion-polymerizing an acrylic monomer and an organosilicon compound having both a reactive unsaturated group and an alkoxy group in the presence of a colloidal silica and a water-soluble or water-dispersible acrylic copolymer having an alkoxysilyl group are contained as binder components. The aqueous resin dispersion gives films having durability, flame retardant properties, resistance to stains, dew condensation-preventing properties, and other properties.

However, both of the above two proposals have the following disadvantage. Since in either case the emulsion copolymerization of an organosilicon compound with organic monomers is conducted in the presence of a colloidal silica, the radical copolymerization at olefin moieties, the condensation reaction of alkoxysilyl groups with Si-OH groups on the surfaces of colloidal silica particles, and the condensation reaction among alkoxysilyl groups proceed simultaneously. For this reason, it is difficult to complete the desired condensation reaction of alkoxysilyl groups with Si-OH groups on the surfaces of silica particles. Further, part of the colloidal silica particles do not take part in this condensation reaction. Hence, the interfacial adhesion between the organic polymer and the colloidal silica particles cannot be increased to a sufficient level. It may, therefore, be thought that the above two proposals can be made more effective if the emulsion polymerization is conducted in two stages in a manner such that siloxy groups containing a highly radical-copolymerizable, reactive unsaturated group are first incorporated into the surfaces of colloidal silica

particles, and then an organic monomer is copolymerized therewith. However, such a process has not been studied to present.

Recently, as one approach to develop highly functional polymer materials, modification of organic polymers with silicones is attempted to impart to the organic polymers the heat resistance, cold resistance, weathering resistance, flame retardant properties, and other excellent properties possessed by the silicones. However, since the silicone is a specific polymer having a siloxane skeleton and, hence, has poor compatibility with ordinary polymers having carbon skeleton, compositions obtained by merely blending silicones with ordinary organic polymers cannot satisfactorily retain the desired properties of the silicones. It is, therefore, necessary to chemically bond a siloxane skeleton to a carbon skeleton by grafting or other means.

As such a technique, polymerization of a vinyl monomer in the presence of a polyorganosiloxane containing a vinyl or allyl group is disclosed in, for example, JP-A-50-109282. This polymerization gives a graft copolymer, thus imparting improved impact strength to the resulting resin. Furthermore, JP-A-60-252613, JP-A-61-106614, and JP-A-61-136510 propose to obtain a graft copolymer having a high degree of grafting and excellent impact strength by polymerizing a vinyl monomer in an emulsion of a polyorganosiloxane containing an acryl or methacryl group.

However, the graft copolymers obtained by the above methods are defective in that their mechanical properties such as impact resistance have not been improved sufficiently because polyorganosiloxanes alone which do not have sufficient strength are used as the rubber component. For the purpose of improving the mechanical properties of such polyorganosiloxanes, a combined use of a tri- or tetrafunctional crosslinking agent such as an alkyltrialkoxysilane, tetraalkoxysilane, etc., has been attempted to improve the strength, but attainable improvement in strength is limited and a satisfactory polyorganosiloxane has not yet been obtained.

One possible approach to overcome the problems accompanying the attempts to modify or improve ordinary organic resins using silicone or adding a reinforcing material such as colloidal silica is to incorporate a reinforcing material such as silica into domains of a polyorganosiloxane. As a result of the incorporation of such a reinforcing material into polyorganosiloxane domains, not only the mechanical properties of the resulting graft copolymer are improved, but also new properties are expected to be imparted to the graft copolymer. However, in order to realize the above approach, a silicone emulsion in which a polyorganosiloxane and a silica particle are contained in the same micelle is required, and preferably an emulsion of colloidal silica-core silicone-shell particles each of which comprises a core which is a colloidal silica particle and a polyorganosiloxane shell covering the core through siloxane bonds is desired.

Although no literature has so far been found which reports or proposes a process clearly intended for the preparation of the above-described core-shell particles, there are some literature references disclosing processes which may form such core-shell particles. For example, JP-A-61-16929, JP-A-61-271352, and JP-A-61-272264 disclose a process for obtaining an aqueous emulsion of a silicone reinforced with colloidal silica particles, in which hydroxyl-terminated polyorganosiloxane is condensed using a sulfonic acid-type emulsifying agent in the presence of an acid colloidal silica. However, since the polysiloxane used as a raw material has a relatively high degree of polymerization, it is extremely difficult for the initial homogenizing step to include the polysiloxane and a colloidal silica particle in the same micelle and, as a result, the above process necessarily yields an emulsion containing not only the desired core-shell particles but also those colloidal silica particles and polyorganosiloxane which have not participated in the polycondensation. Therefore, even if this method is applied to the above-described process for producing a graft copolymer, it is difficult to exhibit the effect by the addition of colloidal silica.

JP-A-1-234468 discloses a reactive microgel composition which is obtained by mixing an organosilane compound having a polymerizable unsaturated double bond and an alkoxy group and, if necessary, other alkoxysilanes with a silica sol, and then subjecting the resulting mixture to hydrolysis. The reactive microgel composition cures upon exposure to irradiation or heat to give a film having excellent film properties. However, this composition cannot impart to organic polymers the heat resistance, cold resistance, weathering resistance, and other properties possessed by silicone resins, and is not intended for use in such a purpose. The above reference also does not suggest such use of the composition.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

As a result of intensive studies to overcome the above problems, it has now been found that a thermoplastic resin having extremely good impact resistance, wear resistance, weatherability, and other properties can be obtained by first forming colloidal silica-core silicone-shell particles and then graft-



polymerizing a vinyl monomer onto the core-shell particles.

Accordingly, an object of the present invention is to provide a thermoplastic resin containing a copolymer obtained by graft-polymerizing a vinyl monomer onto colloidal silica-core silicone-shell particles.

Another object of the present invention is to provide a process for producing the thermoplastic resin.

- 5 The thermoplastic resin in accordance with the present invention contains a graft copolymer obtained by graft-polymerizing at least one vinyl monomer onto silica-core silicone-shell particles comprising
- (A) from 99.9 to 5% by weight of cores which are colloidal silica particles, and
  - (B) from 0.1 to 95% by weight of a shell comprising an organosiloxy group represented by the formula

10



- 15 wherein  $R^1$  which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms, Q represents hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, p is an integer of 1 to 3, and q is an integer of 0 to 2, with proviso that (p + q) is an integer of 1 to 3,

and/or a polyorganosiloxane represented by the average composition formula

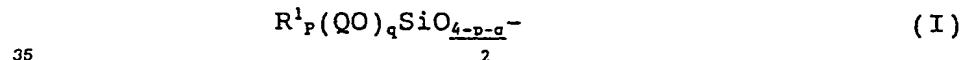
20



- 25 wherein  $R^2$  which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms and a is a number of 0.8 to 3.0, wherein 0.02 to 100 mol% of the sum of  $R^1$  and  $R^2$  are groups containing a reactive unsaturated group.

The process for producing the above thermoplastic resin in accordance with the present invention comprises graft-polymerizing at least one vinyl monomer onto silica-core silicone-shell particles comprising

- 30 (A) from 99.9 to 5% by weight of cores which are colloidal silica particles, and
- (B) from 0.1 to 95% by weight of a shell comprising an organosiloxy group represented by the formula



- wherein  $R^1$  which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms, Q represents hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, p is an integer of 1 to 3, and q is an integer of 0 to 2, with proviso that (p + q) is an integer of 1 to 3,

and/or a polyorganosiloxane represented by the average composition formula



- wherein  $R^2$  wherein  $R^2$  which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms and a is a number of 0.8 to 3.0, wherein 0.02 to 100 mole% of the sum of  $R^1$  and  $R^2$  are groups containing a reactive unsaturated group, in an emulsion containing the core-shell particles.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

- 55 The colloidal silica particles used as component (A) in the core-shell particles used in the present invention mean a dispersion in water of silica particles comprising  $SiO_2$  as a basic unit. Silica particles having an average particle diameter of 4 to 400 nm, preferably 30 to 150 nm, are suitable for use in the present invention. Although there are two types of such colloidal silica from their characteristics, i.e., the

acidic type and alkaline type, a suitable type can be selected according to the conditions for emulsion polymerization.

The shells which are the other component, component (B), of the colloidal silica-core silicone-shell particles used in the present invention are composed of the organosiloxy group and/or polyorganosiloxane described above. In component (B), it is preferred that 0.02 to 100 mole% of the sum of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are groups containing a reactive unsaturated group.

The shell is preferably a polyorganosiloxane comprising a hydrolyzate or condensate of an organosilicon compound (a) represented by the formula



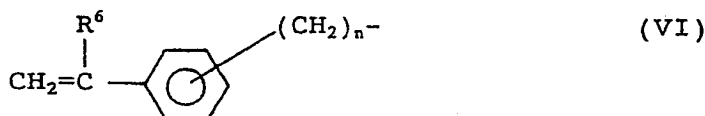
wherein R<sup>3</sup> which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms, R<sup>4</sup> represents an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, and b is an integer of 1 to 3,

and/or a polycondensate of the organosilicon compound (a) and a polyorganosiloxane having 2 to 10 silicon atoms and not having a hydroxyl group, containing a structural unit represented by the average composition formula



wherein R<sup>5</sup> which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group, and c is a number of 0.8 to 3.0, wherein 0.02 to 100 mole% of the sum of R<sup>3</sup> and R<sup>5</sup> are groups containing a reactive unsaturated group.

Examples of the reactive unsaturated group include the following groups.



Other examples of reactive unsaturated group-containing groups are represented by the general formula



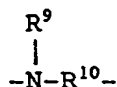
wherein n is an integer of 0 to 10.

Specific examples of the reactive unsaturated group-containing groups represented by the formula (V) above include vinyloxypropyl group, vinyloxyethoxypropyl group, vinyloxyethyl group, vinyloxyethoxyethyl group, and the like. Of these, vinyloxypropyl group and vinyloxyethoxypropyl group are preferred.

In the case where the reactive unsaturated group is an ethylenically unsaturated group represented by the above formula (VI), R<sup>6</sup> represents hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, preferably hydrogen atom or an alkyl group having 1 or 2 carbon atoms, more preferably hydrogen atom or methyl group. Examples of the group represented by this formula (VI) include vinylphenyl group, isopropenylphenyl group, and the like. Specific examples of groups containing the ethylenically unsaturated

group represented by the formula (VI) include vinylphenyl group, 1-(vinylphenyl)ethyl group, 2-(vinylphenyl)ethyl group, (vinylphenyl)methyl group, isopropenylphenyl group, 2-(vinylphenoxy)ethyl group, 3-(vinylbenzoyloxy)propyl group, 3-(isopropenylbenzoylamino)propyl group, and the like. Of these, vinylphenyl group, 2-(vinylphenyl)ethyl group, and 1-(vinylphenyl)ethyl group are preferred.

In the case where the reactive unsaturated group is an ethylenically unsaturated group represented by the above formula (VII),  $R^7$  represents hydrogen atom or methyl group and  $R^8$  represents an alkylene group having 1 to 6 carbon atoms, -O-, -S-, or a group of the formula



wherein  $R^9$  represents a monovalent hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms or (meth)acryloyl group, and  $R^{10}$  represents an alkylene group having 1 to 6 carbon atoms. Specific examples of groups containing the ethylenically unsaturated group represented by the formula (VII) include  $\gamma$ -acryloxypropyl group,  $\gamma$ -methacryloxypropyl group, N-methacryloyl-N-methyl- $\gamma$ -aminopropyl group, N-methacryloyl-N-methyl- $\gamma$ -aminopropyl group, N-acryloyl-N-methyl- $\gamma$ -aminopropyl group, N,N-bis(methacryloyl)- $\gamma$ -aminopropyl group, and the like. Preferred of these are N-methacryloyl-N-methyl- $\gamma$ -aminopropyl group and N-acryloyl-N-methyl- $\gamma$ -aminopropyl group.

In the case where the reactive unsaturated group is an ethylenically unsaturated group-containing group represented by the above formula (VIII),  $n$  is an integer of 0 to 10. Specific examples of the ethylenically unsaturated group-containing group represented by the formula (VIII) include vinyl group, allyl group, homoallyl (3-butenyl) group, 5-hexenyl group, 7-octenyl group, and the like. Of these, vinyl group and allyl group are preferred.

If the amount of silicon-bonded organic groups containing such a reactive unsaturated group is below 0.02 mol% of the total amount of the silicon-bonded organic groups, a high graft ratio cannot be obtained in graft polymerization of the resulting silica-core silicone-shell particles with an organic monomer.

The colloidal silica-core silicone-shell particles used in the present invention can be obtained by subjecting the above-described colloidal silica, i.e., component (A), and either the organosilicon compound (a) of the formula (III) alone or a combination of the organosilicon compound (a) and the organosiloxane (b) of the formula (IV), as component (B), to polycondensation in an aqueous medium in the presence of an effective amount of an emulsifying agent or an emulsifying agent mixture.

The organosilicon compound (a) used as part or all of component (B) in the present invention contains both a reactive unsaturated group as described above and an alkoxy group. Examples of this organosilicon compound include silane compounds such as (vinylxypropyl)methyldimethoxysilane, (vinylxyethoxypropyl)methyldimethoxysilane, p-vinylphenylmethyldimethoxysilane, 1-(m-vinylphenyl)methyldimethylisopropoxysilane, 2-(p-vinylphenyl)ethylmethyldimethoxysilane, 3-(p-vinylphenoxy)propyltriethoxysilane, 3-(p-vinylbenzoyloxy)propylmethyldimethoxysilane, 1-(p-vinylphenyl)ethylmethyldimethoxysilane, 1-(o-vinylphenyl)-1,1,2-trimethyl-2,2-dimethoxydisilane, 1-(p-vinylphenyl)-1,1-diphenyl-3-ethyl-3,3-diethoxydisiloxane, m-vinylphenyl-[3-(triethoxysilyl)propyl]diphenylsilane, [3-(p-isopropenylbenzoylamino)propyl]phenyldipropoxysilane,  $\gamma$ -acryloxypropylmethyldiethoxysilane,  $\gamma$ -methacryloxypropylmethyldimethoxysilane,  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, N-methacryloyl-N-methyl- $\gamma$ -aminopropylmethyldimethoxysilane, N-acryloyl-N-methyl- $\gamma$ -aminopropylmethyldimethoxysilane, N,N-bis(methacryloyl)- $\gamma$ -aminopropylmethyldimethoxysilane, N,N-bis(acryloyl)- $\gamma$ -aminopropylmethyldimethoxysilane, N-methacryloyl-N-methyl- $\gamma$ -aminopropylphenyldiethoxysilane, 1-methacryloxypropyl-1,1,3-trimethyl-3,3-dimethoxydisiloxane, vinylmethyldimethoxysilane, vinylthyldiisopropoxysilane, vinyl-dimethylethoxysilane, allylmethyldimethoxysilane, 5-hexenylmethyldiethoxysilane, and  $\gamma$ -octenylethyl-diethoxysilane. These can be used alone or as a mixture of two or more thereof.

Preferred of the above examples of the organosilicon compound are (vinylxypropyl)methyldimethoxysilane, (vinylxyethoxypropyl)methyldimethoxysilane, p-vinylphenylmethyldimethoxysilane, 2-(p-vinylphenyl)ethylmethyldimethoxysilane, 3-(p-vinylbenzoyloxy)propylmethyldimethoxysilane, 1-(p-vinylphenyl)ethylmethyldimethoxysilane,  $\gamma$ -methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, N-methacryloyl-N-methyl- $\gamma$ -aminopropylmethyldimethoxysilane, N-acryloyl-N-methyl- $\gamma$ -aminopropylmethyldimethoxysilane, vinylmethyldimethoxysilane, and allylmethyldimethoxysilane. More preferred of these are p-vinylphenylmethyldimethoxysilane,  $\gamma$ -methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, N-methacryloyl-N-methyl- $\gamma$ -aminopropylmethyldimethoxysilane, and vinylmethyldimethoxysilane.

The organosiloxane (b) which is used to form the shell portion, component (B), in the present invention contain constituent units represented by the above formula (II), contain no hydroxyl group, and have 2 to 10 silicon atoms. The structure of the organosiloxane (b) is not particularly limited and may be straight-chain, branched, or cyclic, but the organosiloxane having a cyclic structure is preferred. An organosiloxane having more than 10 silicon atoms is disadvantageous in that when emulsion polymerization of this organosiloxane is conducted, it is difficult to incorporate colloidal silica particles into organosiloxane micelles and, hence, part of the colloidal silica particles used do not take part in the formation of core-shell particles. As a result, an emulsion is obtained which contains free colloidal silica particles and polyorganosiloxane micelles in addition to the desired core-shell particles. Further, use of a hydroxyl group-containing organosiloxane should be avoided since such an organosiloxane undergoes a polycondensation reaction in the initial stage of emulsification to yield an organosiloxane having more than 10 silicon atoms, which causes the same problem as described above.

Examples of the substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group contained in the organosiloxane (b) which can be used as part of component (B) include methyl group, ethyl group, propyl group, vinyl group, phenyl group, and those groups substituted with a halogen atom or cyano group. Examples of the reactive unsaturated group contained in the organosiloxane (b) include the same reactive unsaturated groups as described above.

Examples of the organosiloxane (b) which can be used as part of component (B) include hexamethylcyclotrisiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane, dodecamethylcyclohexasiloxane, 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane, tris(3,3,3-trifluoropropyl)trimethylcyclotrisiloxane, 1,3,5,7-tetra(vinylpropyl)tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra(vinylpropyl)tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra(p-vinylphenyl)tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra[1-(m-vinylphenyl)methyl]tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra[2-(p-vinylphenyl)ethyl]tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra[3-(p-vinylphenoxy)propyl]tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra[3-(p-vinylbenzoyloxy)propyl]tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra[3(p-isopropenylbenzoyl amino)propyl]tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra(γ-acryloxypropyl)tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra(γ-methacryloxypropyl)tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra(N-methacryloyl-N-methyl-γ-aminopropyl)tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra(N-acryloyl-N-methyl-γ-aminopropyl)tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra[N,N-bis(methacryloyl)-γ-aminopropyl]tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra[N,N-bis(acryloyl)-γ-aminopropyl]tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxane, octavinylcyclotetrasiloxane, 1,3,5-trivinyltrimethylcyclotrisiloxane, 1,3,5,7-tetraallyltetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra(5-hexenyl)tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra(7-octenyl)tetramethylcyclotetrasiloxane, and the like. These can be used alone or as a mixture of two or more thereof. In addition to the above examples, other straight-chain or branched organosiloxanes can be used. However, if a straight-chain or branched organosiloxane is used, the organosiloxane in which the terminals of the molecular chain have been blocked with a substituent other than hydroxyl, such as an alkoxy group, trimethylsilyl group, dimethylvinylsilyl group, methylphenylvinylsilyl group, methylphenylsilyl group, 3,3,3-trifluoropropyltrimethylsilyl group, or the like is preferably used.

The above-described organosilicon compound (a) alone or a combination of the organosilicon compound (a) and the above-described component (b) are suitably selected as component (B) such that the resulting colloidal silica-core silicone-shell particles used in the present invention have a silicone shell content of from 0.1 to 95% by weight and that from 0.02 to 100 mol% per mole of all the silicon-bonded organic groups in the silicone shells are groups containing a reactive unsaturated group. For example, from 99.9 to 5% by weight of a colloidal silica, component (A), is blended with 0.1 to 95% by weight of component (B) which is either the organosilicon compound (a) alone or a combination of the organosilicon compound (a) and the organosiloxane (b) [provided that the sum of component (A) and component (B), i.e., (A) + ((a) + (b)), is 100% by weight].

The colloidal silica-core silicone-shell particles used in the present invention can be obtained by mixing, with shearing, the above-described colloidal silica, i.e., component (A), with component (B) which is either the organosilicon compound (a) alone or a combination of the organosilicon compound (a) and the organosiloxane (b) in an aqueous medium in the presence of an emulsifying agent by means of a homogenizer or other device, and then allowing the resulting mixture to undergo condensation.

The emulsifying agent mainly functions as a surfactant for emulsifying ingredient (B), i.e., the organosilicon compound (a) alone or a combination of the organosilicon compound (a) and the organosiloxane (b), and at the same time, also functions as a catalyst for the polycondensation reactions of component (A) and component (B). The emulsifying agent may be anionic type or cationic type.

Examples of the anionic emulsifying agent include aliphatic-substituted benzenesulfonic acids in which

the aliphatic substituent has a carbon chain having 6 to 18 carbon atoms, aliphatic-substituted naphthalenesulfonic acids, aliphatic sulfonic acids, silylalkylsulfonic acids, aliphatic-substituted (diphenyl ether)-sulfonic acids, and the like. Of these, aliphatic-substituted benzenesulfonic acids are preferred.

Examples of the cationic emulsifying agent include quaternary ammonium salt-type surface active agents such as alkyltrimethylammonium salts (e.g., octadecyltrimethylammonium chloride and hexadecyltrimethylammonium chloride), dialkyldimethylammonium salts (e.g., dioctadecyldimethylammonium chloride, dihexadecyldimethylammonium chloride, and didodecyldimethylammonium chloride), and benzalkonium chloride-type compounds (e.g., octadecyldimethylbenzylammonium chloride and hexadecyldimethylbenzylammonium chloride), and others. However, since some kinds of the above quaternary ammonium salt-type surfactants show low catalytic activity, addition of an alkali catalyst such as sodium hydroxide or potassium hydroxide is required in such a case.

The amount of the above-described emulsifying agent used is generally from 0.1 to 5 parts by weight, preferably from about 0.3 to 3 parts by weight, per 100 parts by weight of the sum of component (A) and component (B). If required and necessary, a nonionic emulsifying agent may also be used in combination with the anionic or cationic emulsifying agent.

In the production of colloidal silica-core silicone-shell particles in accordance with the present invention, an acidic colloidal silica should be used when an anionic emulsifying agent is used, while an alkaline colloidal silica should be used when a cationic emulsifying agent is used, for the purpose of maintaining the colloidal silica in a stable state.

The amount of water used in the production of the colloidal silica-core silicone-shell particles is generally from 100 to 500 parts by weight, preferably from 200 to 400 parts by weight, per 100 parts by weight of the sum of component (A) and component (B). The temperature for the condensation is generally from 5 to 100° C. In conducting the process for producing the colloidal silica-core silicone-shell particles, a crosslinking agent can be added as an optional ingredient in order to improve the strength of the silicone shell portion.

Examples of the crosslinking agent include trifunctional crosslinking agents such as methyltrimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, and (3,3,3-trifluoropropyl)trimethoxysilane, tetrafunctional crosslinking agents such as tetraethoxysilane, and the like. The amount of the crosslinking agent added is generally about 10% by weight or less, preferably about 5% by weight or less, based on the total weight of component (B).

The thus-obtained emulsion of colloidal silica-core silicone-shell particles is acidic or alkaline depending on the emulsion polymerization conditions. Therefore, this emulsion, if required, can be neutralized with an alkali or acid. Example of the alkali include sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, sodium hydrogen carbonate, triethanolamine, triethylamine, or the like. Examples of the acid include, hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, acetic acid, oxalic acid, or the like. The colloidal silica-core silicone-shell particles thus obtained generally have an average particle diameter of from 4 to 400 nm. By conducting the polymerization of such an organic monomer as described below in an emulsion of the colloidal silica-core silicone-shell particles having such an average particle diameter, the core-shell particles easily participate in graft polymerization, thus contributing to the synthesis of a reinforced polymer.

That is, a graft copolymer which is contained in the thermoplastic resin of the present invention can be obtained by graft-polymerizing a vinyl monomer onto the above-obtained colloidal silica-core silicone-shell particles in an emulsion of the particles.

Examples of the vinyl monomer used in the present invention include aromatic alkenyl compounds such as styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, dichlorostyrene, dibromostyrene, and sodium styrenesulfonate; methacrylates such as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, butyl methacrylate, and allyl methacrylate; acrylates such as methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, hydroxyethyl acrylate, and dimethylaminoethyl acrylate; vinyl cyanide compounds such as acrylonitrile and methacrylonitrile; olefins such as ethylene and propylene; conjugated diolefins such as butadiene, isoprene, and chloroprene; and other vinyl compounds including vinyl acetate, vinyl chloride, vinylidene chloride, vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, triallyl isocyanurate, acrylic acid, methacrylic acid, N-phenylmaleimide, N-cyclohexylmaleimide, maleic anhydride, and the like. These can be used alone or as a mixture of two or more thereof.

From the standpoint of imparting further improved impact resistance to the thermoplastic resin of the present invention, it is preferred that the vinyl monomer used contains from 65 to 75% by weight of styrene and from 35 to 25% by weight of acrylonitrile.

In the graft polymerization of the vinyl monomer with the colloidal silica-core silicone-shell particles, the core-shell particles, ingredient (i), is introduced in a reactor in an amount of generally from 1 to 90% by weight, preferably from 5 to 80% by weight, and the vinyl monomer, ingredient (ii), is introduced in an

amount of generally from 99 to 10% by weight, preferably from 95 to 20% by weight, based on the total amount of ingredients (i) and (ii). If the amount of ingredient (i) is below 1% by weight, the effect of improving impact strength, wear resistance, etc., cannot be obtained. On the other hand, if the amount of ingredient (i) exceeds 90% by weight, the proportion of the vinyl polymer grafted onto the core-shell particles in the resulting graft copolymer becomes too small and, as a result, sufficient interfacial adhesion cannot be obtained between the colloidal silica-core silicone-shell particles and the vinyl polymer, and the final thermoplastic resin has poor strength.

The thus-obtained graft copolymer has a graft ratio of generally about 5% by weight or higher, preferably about 10% by weight or higher, more preferably about 20% by weight or higher. Such a high graft ratio of the graft copolymer brings about enhanced adhesion between the graft copolymer and the vinyl polymer which has not directly grafted, and also enables the colloidal silica-core silicone-shell particles to uniformly disperse in the vinyl polymer, thus providing excellent strength, weatherability, appearance, etc.

The thermoplastic resin of the present invention contains an ungrafted vinyl polymer besides the graft copolymer obtained as described above. Generally, however, the content of the graft copolymer in the thermoplastic resin is 5% by weight or more, preferably 10% by weight or more.

In producing the thermoplastic resin of the present invention, the vinyl monomer is graft-polymerized onto the colloidal silica-core silicone-shell particles by the conventional radical polymerization, thereby obtaining a composition containing a graft copolymer.

Examples of the free-radical initiators which can be used for the above radical polymerization include redox-type initiators comprising combinations of oxidizing agents comprising organic hydroperoxides such as cumene hydroperoxide, diisopropylbenzene hydroperoxide, and p-menthane hydroperoxide with reducing agents such as a saccharated iron pyrophosphate formulation, a sulfoxylate formulation, and a mixture of a saccharated iron pyrophosphate formulation and a sulfoxylate formulation; persulfates such as potassium persulfate and ammonium persulfate; azo compounds such as azobisisobutyronitrile, dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate, and 2-carbamoylazaisobutyronitrile; and organic peroxides such as benzoyl peroxide and lauroyl peroxide. Preferred of these are redox-type initiators.

The free-radical initiator is used in an amount of generally from about 0.05 to 5 parts by weight, preferably from about 0.1 to 3 parts by weight, per 100 parts by weight of the vinyl monomer used. It is preferred that this radical polymerization process be conducted by means of emulsion polymerization.

For the emulsion polymerization, conventional emulsifying agents, the free-radical initiators described above, conventional chain transfer agents, etc., can be used.

Examples of the emulsifying agents include anionic emulsifying agents such as sodium dodecylbenzenesulfonate, sodium lauryl sulfate, sodium (diphenyl ether)disulfonate, and sodium (diakali succinate)sulfonate; and nonionic emulsifying agents such as polyoxyethylene alkyl esters and polyoxyethylene alkylalyl ethers. These can be used alone or in combination of two or more thereof. The amount of the emulsifying agent used is generally from about 0.5 to 5% by weight based on the weight of the vinyl monomer.

Examples of the chain transfer agents include mercaptans such as t-dodecyl mercaptan, octyl mercaptan, n-tetradecyl mercaptan, and n-hexyl mercaptan; and halogen compounds such as carbon tetrachloride and ethylene bromide. The chain transfer agent is generally used in an amount of from 0.02 to 1% by weight based on the weight of the vinyl monomer.

If required and necessary, various electrolytes, pH regulators, and other additives may be used for the emulsion polymerization along with the free-radical initiator, emulsifying agent, and chain transfer agent. The emulsion polymerization is conducted using the above-described free-radical initiator, emulsifying agent, chain transfer agent, etc., in respective amounts in the ranges specified above, at a polymerization temperature of from 5 to 100°C, preferably from 50 to 90°C, for 0.1 to 10 hours. The emulsion polymerization can be initiated by adding a vinyl monomer and the free-radical initiator to an emulsion containing the colloidal silica-core silicone-shell particles.

The introduction of the vinyl monomer into the reactor in the polymerization step can be conducted at a time, portion-wise or continuously, or a combination thereof can be used. The polymerization product is coagulated by the conventional salt coagulation method, and the resulting powder is purified by water-washing and then drying, thereby producing a thermoplastic resin of the present invention.

The thus-obtained thermoplastic resin of the present invention, which contains the graft copolymer described above, can be pelletized with a kneading machine such as an extruder. In this step, other conventional polymers may suitably be blended with the thermoplastic resin, according to required performances, in an amount of generally about 99% by weight or less, preferably about 90% by weight or less, to give a thermoplastic resin composition. (Such a thermoplastic resin composition containing other polymer(s) in such an amount is hereinafter simply referred to as a "thermoplastic resin composition".)

Examples of such polymers include diene-based rubbers such as polybutadiene, butadiene-styrene copolymers, acrylonitrile-butadiene copolymers, polyisoprene, and natural rubber; olefin-based rubbers such as acrylic rubbers, ethylene-propylene copolymers, ethylene-propylene-diene copolymers, chlorinated butyl rubbers, and chlorinated polyethylene; aromatic vinyl-conjugated diene block copolymers such as styrene-butadiene block copolymers, styrene-butadiene-styrene block copolymers, and styrene-butadiene-styrene radial teleblock copolymers; hydrogenated products of the above block copolymers; and other polymers including polypropylene, polyethylene, polystyrene, styrene-acrylonitrile copolymers, high-impact polystyrene (HIPS), acrylonitrile-butadiene-styrene resins (ABS resins), acrylonitrile-ethylenepropylene-styrene resins (AES resins), methyl methacrylate-butadiene-styrene resins (MBS resins), acrylonitrile-butadiene-methyl methacrylate-styrene resins, acrylonitrile-n-butyl acrylate-styrene resins (AAS resins), poly(vinyl chloride), polycarbonates, poly(ethylene terephthalate), poly(butylene terephthalate), polyacetals, polyamides, epoxy resins, poly(vinylidene fluoride), polysulfone, ethylene-vinyl acetate copolymers, PPS resins, polyetheretherketones, PPO resins, styrene-methyl methacrylate copolymers, styrene-maleic anhydride copolymers, rubber-modified PPO resins, styrene-maleimide copolymers, rubber-modified styrene-maleimide copolymers, polyamide-based elastomers, and polyester-based elastomers.

The pelletized thermoplastic resin (composition) is suitably processed and shaped by ordinary techniques such as compression molding, injection molding, etc.

The thermoplastic resin in accordance with the present invention contains a graft copolymer obtained by graft-polymerizing a vinyl monomer onto colloidal silica-core silicone-shell particles each having a structure such that the core which is a colloidal silica particle is covered with the shell composed of a reactive unsaturated group-containing organosiloxy group or polyorganosiloxane through siloxane bond. That is, the silicone shells containing reactive unsaturated groups easily graft-polymerize with the vinyl monomer to provide the graft copolymer having a high graft ratio, so that the reinforcing effect and other effects of the colloidal silica particles are effectively produced. Therefore, this graft copolymer per se or its blends with other thermoplastic resins can show excellent impact strength, sliding property, weatherability, etc., and hence are not only usable for producing various molded articles, interior or exterior automotive trim parts, electrical or electronic parts, building materials, etc., but also applicable to coating compositions and the like.

The graft copolymer can be easily obtained by graft-polymerizing a vinyl monomer onto core-shell particles in an emulsion containing the core-shell particles, each core-shell particle comprising a core which is a colloidal silica particle and a shell composed of an organosiloxy group or polyorganosiloxane containing a reactive unsaturated group.

The present invention will be explained in more detail by reference to the following examples, which should not be construed to be limiting the scope of the invention. In these examples, all parts and percents are by weight unless otherwise indicated.

In the examples, various measurements and evaluations were made according to the following methods.

Graft ratio and degree of grafting were determined as follows. A certain weight (x) of the graft polymerization product was placed in acetone, and this mixture was shaken with a shaking machine for 2 hours to dissolve a free copolymer. The resulting mixture was subjected to centrifugal separation with a centrifuge at 23,000 rpm for 30 minutes, and the insoluble residue was separated. This residue was then dried at 120°C for 1 hour in a vacuum dryer to obtain the weight (y) of the insoluble residue. Then, the graft ratio and degree of grafting were calculated using the following equations.

Graft ratio (%)=

$$\frac{(Y - x) \times (\text{component (i) content in graft polymerization product})}{(x) \times (\text{component (i) content in graft polymerization product})} \times 100$$

Degree of grafting (%)=

$$\frac{(Y) - (x) \times (\text{component (i) content in graft polymerization product})}{(x) - (x) \times (\text{component (i) content in graft polymerization product})} \times 100$$

Physical properties of thermoplastic resin compositions were evaluated according to the following methods.

Izod impact strength

ASTM-D256, 1/4", 23° C, with notch  
unit: kgf·cm/cm

Gloss

ASTM-D523, 45°  
unit: %

Frictional property

Frictional property was evaluated by an abrasion test using a Suzuki-type thrust testing machine. As a material to which a test piece was rubbed, the same material as the test piece or a steel (S45C) was used. The test piece had been shaped into a hollow cylinder having an outer diameter of 25.6 mm and an inner diameter of 20.0 mm, and the material against which the test piece was rubbed had been shaped likewise. Dynamic coefficient of friction was measured in an atmosphere having a temperature of 23° C and a humidity of 50%RH at a load of 5 kg and a running speed of 3.75 cm/sec.

The dynamic coefficient of friction was calculated using the following equation:

$$\mu = \frac{3 \times F \times (r_2^2 - r_1^2)}{P \times (r_2^3 - r_1^3)}$$

wherein  $\mu$  is a dynamic coefficient of friction, F is a force applied to the load cell, P is a load, R is an arm length to the load cell,  $r_1$  is an inner diameter, and  $r_2$  is an outer diameter.

Specific abrasion loss was measured in an atmosphere having a temperature of 23° C and a humidity of 50% RH. In the case where the test piece was rubbed against the same material, the measurement was made at a load of 5 kg and a running speed of 3.75 cm/sec for 12,600 revolutions (running distance 0.24 km). In the case where the test piece was rubbed against a steel (S45C), the measurement was made at a load of 10 kg and a running speed of 15 cm/sec for 80,000 revolutions (running distance 6 km).

The specific abrasion loss is calculated using the following equation:



$$A = \frac{\Delta W}{P \times l \times \alpha}$$

5

wherein A is a specific abrasion loss,  $\Delta W$  is a weight change of the sample, P is a load, l is a running distance, and  $\alpha$  is density of the sample.

#### 10 Weatherability test

The sample was exposed for 200 hours (63°C, with rain) using a sunshine weatherometer (Model WE-USN-HC, manufactured by Toyo Rika Co., Ltd., Japan), and then its Izod impact strength and gloss were measured.

15 In addition to the above measurements, the average particle diameter of raw material colloidal silicas and colloidal silica-core silicone-shell particles was measured using a laser particle diameter-analyzing system LPA-3000S/3100 manufactured by Otsuka Electronics Co., Ltd., Japan, which is employed in the dynamic light-scattering method.

#### 20 EXAMPLE 1

To a liquid mixture of 100 parts of an acidic colloidal silica, Snowtex OZL (manufactured by Nissan Chemical Industries, Ltd., Japan; average particle diameter 122 nm, SiO<sub>2</sub> 21.14%, Na<sub>2</sub>O 0.101%, pH 2.02; hereinafter, referred to as "A-1"), 47 parts of distilled water, and 0.84 part of dodecylbenzenesulfonic acid 25 was added a mixture of 0.32 part of p-vinylphenylmethyldimethoxysilane (hereinafter referred to as "b-1") and 21 parts of octamethylcyclotetrasiloxane (hereinafter referred to as "a-1"). The resulting mixture was prestirred with a homomixer and then passed twice through a homogenizer at a pressure of 300 kgf/cm<sup>2</sup> to emulsify and disperse the mixture.

The above-obtained emulsified dispersion was transferred to a separable flask equipped with a 30 condenser, a nitrogen-introducing opening, and a stirrer. The dispersion was heated at 85°C with stirring for 5 hours, and then cooled at 5°C for 48 hours to complete condensation. Subsequently, the above-obtained polyorganosiloxane emulsion was neutralized with aqueous sodium carbonate solution to adjust the pH of the emulsion to 7. The conversion of octamethylcyclotetrasiloxane which had undergone condensation (hereinafter referred to as "conversion of a-1") in the thus-obtained polyorganosiloxane was 99.6%.

35 Upon particle diameter analysis based on the dynamic light-scattering method and examination with an electron microscope, the above-obtained polyorganosiloxane was ascertained to be colloidal silica-core silicone-shell particles (hereinafter referred to as "core-shell particle(s)"). That is, particle diameter analysis using a laser particle diameter-analyzing system (LPA-3000S/3100 manufactured by Otsuka Electronics Co., Ltd.) revealed that the monodisperse particle diameter curve attributable to the raw material colloidal silica 40 and having a peak around 122 nm had disappeared completely and a monodisperse diameter curve having a peak around 175 nm had newly appeared. Further, as a result of examination with an electron microscope, silicone particle images only were observed, and images of the raw material silica particles were not observed at all.

Thereafter, the above-obtained core-shell particle emulsion was poured into a large amount of acetone 45 to precipitate the core-shell particles. This precipitate was filtered off and then dried in a vacuum dryer at 50°C for 12 hours, thereby obtaining agglomerates of core-shell particles. Elementary analysis, IR analysis, and <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, and <sup>29</sup>Si-NMR analysis of the above-obtained core-shell particle agglomerates revealed that the proportion of the silicone shell portion was 49.2% of the whole core-shell particles and the proportion of p-vinylphenyl groups in all the organic groups contained in the silicone shells was 0.27%.

50 The above-obtained colloidal silica-core silicone-shell particles were then subjected to graft copolymerization with vinyl monomers as follows.

35 Parts on a solid content basis of the above-obtained core-shell particle emulsion was mixed with 0.5 part of sodium dodecylbenzenesulfonate and 140 parts of distilled water. This mixture was transferred to a separable flask equipped with a dropping funnel, a condenser, a nitrogen-introducing opening, and a stirrer. 55 To the flask were added 15.81 parts of styrene (hereinafter abbreviated as "ST"), which amount corresponds to 34% of the total styrene amount, 6.29 parts of acrylonitrile (hereinafter abbreviated as "AN"), which amount corresponds to 34% of the total acrylonitrile amount, 0.2 part of sodium ethylenediaminetetraacetate, 0.25 part of sodium formaldehyde sulfoxylate, 0.004 part of ferrous sulfate, and

0.074 part of cumene hydroperoxide. The resulting mixture was heated to 70° C in a nitrogen stream. After polymerization was conducted for 1 hour, a liquid mixture composed of the remaining 30.69 parts of styrene, the remaining 12.21 parts of acrylonitrile, 1.084 parts of sodium dodecylbenzenesulfonate, 42 parts of distilled water, 0.12 part of cumene hydroperoxide, and 0.06 part of t-dodecyl mercaptan was added to the reaction mixture through the dropping funnel over a period of 3 hours. After completion of the addition, polymerization reaction was conducted for 1 hour, and then the reaction system was cooled.

The graft copolymer latex obtained by the above reaction was poured into warm water containing dissolved therein 2 parts of calcium chloride dihydrate, thereby conducting salting out and coagulation. Thereafter, the resulting thermoplastic resin containing a graft copolymer was separated, thoroughly washed with water and then dried at 80° C for 16 hours to complete purification.

The graft copolymer thus obtained was evaluated for graft ratio and degree of grafting. The results obtained are shown in Table 1.

57 Parts of the above-obtained thermoplastic resin powder was blended with 43 parts of a styrene-acrylonitrile copolymer (hereinafter referred to as "AS resin") obtained by the emulsion polymerization of styrene with acrylonitrile in a weight ratio of 75:25 in terms of the amounts of monomer charged, thereby preparing a thermoplastic resin composition. This thermoplastic resin composition was extruded into pellets by means of a twin-screw extruder at a cylinder temperature of 230° C.

The above-obtained thermoplastic resin composition in the form of pellets was molded into test pieces, which showed excellent weatherability, sliding property, impact resistance, and appearance as shown in Table 1.

#### EXAMPLES 2 AND 3

Polyorganosiloxane emulsions were prepared under the same conditions as in Example 1 except that the amounts of the acidic colloidal silica, distilled water, dodecylbenzenesulfonic acid, p-vinylphenylmethyldimethoxy-silane, and octamethylcyclotetrasiloxane were changed as shown in Table 1.

As a result of particle diameter analysis based on dynamic light-scattering and examination with an electron microscope, each of the above-obtained polyorganosiloxane emulsions in respective Examples was ascertained to be an emulsion of colloidal silica-core silicone-shell particles having a monodisper particle diameter distribution. The core-shell particles of each Example were evaluated in the same manner as in Example 1, and the results obtained are shown in Table 1.

Under the same conditions as in Example 1, the core-shell particles of each Example were subjected to graft copolymerization with vinyl monomers, and the resulting graft copolymer was blended with an AS resin to obtain a thermoplastic resin composition in the form of pellets.

For each Example, the graft ratio and degree of grafting of the graft copolymer and the physical properties of the thermoplastic resin composition were evaluated. The results obtained are shown in Table 1.

#### EXAMPLES 4 TO 6

Polyorganosiloxane emulsions were prepared under the same conditions as in Example 1 except that  $\gamma$ -methacryloxypropylmethyldimethoxysilane (hereinafter referred to as "b-2"), N-methacryloyl-N-methyl- $\gamma$ -aminopropylmethyldimethoxysilane (hereinafter referred to as "b-3"), and vinylmethyldimethoxysilane (hereinafter referred to as "b-4") were used in Examples 4, 5, and 6, respectively, in respective amounts shown in Table 1.

As a result of particle diameter analysis based on dynamic light-scattering and examination with an electron microscope, the above-obtained polyorganosiloxanes in respective Examples were ascertained to be colloidal silica-core silicone-shell particles having a monodisperse particle diameter distribution.

The core-shell particles of each Example were evaluated in the same manner as in Example 1, and the results obtained are shown in Table 1.

Under the same conditions as in Example 1, the core-shell particles of each Example were subjected to graft copolymerization with vinyl monomers, and the resulting graft copolymer was blended with an AS resin to obtain a thermoplastic resin composition in the form of pellets.

For each Example, graft ratio and degree of grafting of the graft copolymer and the physical properties of the thermoplastic resin composition were evaluated. The results obtained are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 7

A polyorganosiloxane emulsion was prepared under the same conditions as in Example 1 except that Snowtex OL (manufactured by Nissan Chemical Industries, Ltd.; average particle diameter 84 nm, SiO<sub>2</sub> 20.66%, Na<sub>2</sub>O 0.019%, pH 2.78; hereinafter referred to as "A-2") was used as an acidic colloidal silica.

As a result of particle diameter analysis based on dynamic light-scattering method and examination with an electron microscope, the above-obtained polyorganosiloxane was ascertained to be colloidal silica-core silicone-shell particles having a monodisperse particle diameter distribution. The core-shell particles were evaluated in the same manner as in Example 1, and the results obtained are shown in Table 1.

Under the same conditions as in Example 1, the core-shell particles obtained above were subjected to graft copolymerization with vinyl monomers, and the resulting graft copolymer was blended with an AS resin to obtain a thermoplastic resin composition in the form of pellets.

The graft ratio and degree of grafting of the graft copolymer and the physical properties of the thermoplastic resin composition were evaluated. The results obtained are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 8

To a liquid mixture composed of 100 parts of an alkaline colloidal silica, Snowtex ZL (manufactured by Nissan Chemical Industries, Ltd.; average particle diameter 110 nm, SiO<sub>2</sub> 40.23%, Na<sub>2</sub>O 0.036%, pH 9.72; hereinafter referred to as "A-3"), 194 parts of distilled water, 6.5 parts of dioctadecyldimethylammonium chloride, and 1.5 parts of potassium hydroxide was added a mixture of 0.64 part of p-vinylphenylmethyldimethoxysilane and 42 parts of octamethylcyclotetrasiloxane. The resulting mixture was prestirred with a homomixer and then subjected twice to treatment with a homogenizer at a pressure of 300 kgf/cm<sup>2</sup> to emulsify and disperse the mixture.

The above-obtained emulsified dispersion was transferred to a separable flask equipped with a condenser, a nitrogen-introducing opening, and a stirrer. The dispersion was heated at 85°C with stirring for 5 hours, and then cooled at 5°C for 48 hours to complete condensation. Subsequently, the thus-obtained polyorganosiloxane emulsion was neutralized with hydrochloric acid to adjust the pH of the emulsion to 7. The conversion of octamethylcyclotetrasiloxane in the thus-obtained polyorganosiloxane was 97.9%.

As a result of particle diameter analysis based on dynamic light-scattering method and examination with an electron microscope, the above-obtained polyorganosiloxane was ascertained to be colloidal silica-core silicone-shell particles having a monodisperse particle diameter distribution. The core-shell particles were evaluated in the same manner as in Example 1, and the results obtained are shown in Table 1.

Under the same conditions as in Example 1, the core-shell particles obtained above were subjected to graft copolymerization with vinyl monomers, and the resulting graft copolymer was blended with an AS resin to obtain a thermoplastic resin composition in the form of pellets.

The percent graft ratio and degree of grafting of the graft copolymer and the physical properties of the thermoplastic resin composition were evaluated. The results obtained are shown in Table 1.

#### EXAMPLE 9

To a liquid mixture composed of 100 parts of an acidic colloidal silica, Snowtex O (manufactured by Nissan Chemical Industries, Ltd.; average particle diameter 31 nm, SiO<sub>2</sub> 20.53%, Na<sub>2</sub>O 0.034%, pH 2.58; hereinafter referred to as "A-4") and 0.43 part of dodecylbenzenesulfonic acid was added 0.32 part of p-vinylphenylmethyldimethoxysilane. The resulting mixture was prestirred with a homomixer and then subjected twice to treatment with a homogenizer at a pressure of 300 kgf/cm<sup>2</sup> to emulsify and disperse the mixture.

The above-obtained emulsified dispersion was transferred to a separable flask equipped with a condenser, a nitrogen-introducing opening, and a stirrer. The dispersion was heated at 85°C with stirring for 5 hours, and then cooled at 5°C for 24 hours to complete condensation. Subsequently, the resulting emulsion was neutralized with aqueous sodium carbonate solution to adjust the pH of the emulsion to 7. The thus-obtained emulsion had a solid content of 21.6%.

As a result of particle diameter analysis based on dynamic light-scattering method and examination with an electron microscope, the above-obtained polyorganosiloxane was ascertained to be colloidal silica-core silicone-shell particles having a monodisperse particle diameter distribution. The core-shell particles were evaluated in the same manner as in Example 1, and the results obtained are shown in Table 1.

Using the above-obtained core-shell particles composed mainly of colloidal silica particles, copolymerization with vinyl monomers was conducted under the same conditions as in Example 1. Through salting-out coagulation and purification, the copolymer formed was recovered in a recovery of 98.2%, which was calculated taking the conversions of the vinyl monomers charged into account. It was ascertained that

most of the core-shell particles had been incorporated into the thus-obtained copolymer.

Under the same conditions as in Example 1, the above-obtained graft copolymer was blended with an AS resin to obtain a thermoplastic resin composition in the form of pellets.

The graft ratio and degree of grafting of the graft copolymer and the physical properties of the thermoplastic resin composition were evaluated. The results obtained are shown in Table 2. The above-obtained resin was a transparent resin because of the very small diameter of the core-shell particles.

#### EXAMPLES 10 TO 25

Thermoplastic resins (resin compositions) were obtained in the same manner as in Example 1 except that methyl methacrylate (hereinafter abbreviated as "MM"), N-phenylmaleimide (hereinafter abbreviated as "PMI"), glycidyl methacrylate (hereinafter abbreviated as "GM"), methacrylic acid (hereinafter abbreviated as "MA"), and 2-hydroxyethyl methacrylate (hereinafter abbreviated as "HEMA") were used in amounts shown in Tables 2 and 3 as vinyl monomers to be graft-polymerized, and that nylon-6, a poly(butylene terephthalate) resin (hereinafter abbreviated as "PBT"), a polycarbonate resin (hereinafter abbreviated as "PC"), a polystyrene resin (hereinafter abbreviated as "PS"), a poly(vinyl chloride) resin (hereinafter abbreviated as "PVC"), a polypropylene resin (hereinafter abbreviated as "PP"), a polyethylene resin (hereinafter abbreviated as "PE"), a polyacetal resin (hereinafter referred to as "POM"), a poly(vinylidene fluoride) resin (hereinafter abbreviated as "PVDF"), a poly(phenylene sulfide) resin (hereinafter abbreviated as "PPS"), a poly(phenylene oxide) resin (hereinafter abbreviated as "PPO"), and a polyester-ether-amide block copolymer (hereinafter abbreviated as PEA) were used in amounts shown in Tables 2 and 3 as thermoplastic resins with which graft copolymers were to be blended. With respect to each Example, the graft ratio and degree of grafting of the graft copolymer and the physical properties of the thermoplastic resin composition were evaluated. The results obtained are shown in Tables 2 and 3.

#### COMPARATIVE EXAMPLE 1

A polyorganosiloxane emulsion was prepared under the same conditions as in Example 1 except that p-vinylphenylmethyldimethoxysilane was not used.

As a result of particle diameter analysis based on dynamic light-scattering method and examination with an electron microscope, the above-obtained polyorganosiloxane was ascertained to be colloidal silica-core silicone-shell particles having a monodisperse particle diameter distribution. The core-shell particles thus obtained were evaluated in the same manner as in Example 1, and the results obtained are shown in Table 3.

Under the same conditions as in Example 1, the core-shell particles obtained above were subjected to graft copolymerization with vinyl monomers, and the resulting graft copolymer was blended with an AS resin to obtain a thermoplastic resin composition in the form of pellets.

The graft ratio and degree of grafting of the graft copolymer and the physical properties of the thermoplastic resin composition were evaluated. The results obtained are shown in Table 3.

#### COMPARATIVE EXAMPLE 2

The same colloidal silica as used in Example 9 was heat-treated and then cooled under the same conditions as in Example 9 except that p-vinylphenylmethyldimethoxysilane was not used.

Subsequently, the thus-treated colloidal silica was copolymerized with vinyl monomers under the same conditions as in Example 1. Through salting-out coagulation and purification, the resulting reaction product was recovered in a recovery of 48.6%, which was calculated taking the conversions of the vinyl monomers charged into account. It was ascertained that most of the colloidal silica particles remained unincorporated into the resin obtained.

#### COMPARATIVE EXAMPLE 3

A thermoplastic resin composition was obtained in the same manner as in Example 4 except that the component (A) used for preparing the core-shell emulsion in Example 4 was not used.

The physical properties of the thus-obtained thermoplastic resin composition were evaluated, and the results obtained are shown in Table 3. It can be seen that the composition obtained above is inferior in Izod impact strength to the composition of Example 4.

Table 1

		Example								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Formulation for core-shell particle emulsion	Component (A)	(A-1)	100	100	100	100	100	100	100	100
		(A-2)								
		(A-3)								
		(A-4)								
Component (B)	(a-1)	21	42	10.5	21	21	21	21	42	100
	(b-1)	0.32	0.63	0.16					0.64	0.32
	(b-2)				0.32					
	(b-3)					0.32				
	(b-4)						0.32			
	Emulsifying agent 1	0.84	1.26	0.63	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.43
	Emulsifying agent 2									
	Distilled water	47	110	15	47	47	47	47	47	6.5
	Potassium hydroxide									194
Conversion of (a-1) (%)		99.6	99.7	99.6	98.9	99.3	99.7	99.8	97.9	-
Properties of core-shell particles	Average particle diameter (nm)	175	184	157	175	176	176	155	173	33
	Particle diameter distribution									Monodispersion
	Shell content (%)	49.2	65.7	33.1	49.6	50.0	49.2	49.3	48.7	1.3
	Reactive unsaturated group content (%)	0.27	0.27	0.26	0.24	0.24	0.42	0.26	0.26	50.0

Table 1 (Cont'd)

		Example								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Formulation for for graft copolymer	Core-shell particles	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	Monomer	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5
	ST	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5
	AN									
Graft ratio (%)	MM									
	GM									
	PML									
	MA									
	HEMA									
Degree of grafting (%)		102	104	98	100	89	25	105	102	110
		55	56	53	54	48	13	57	55	59
Formulation for thermoplastic resin composi- tion	Graft copolymer	57	57	57	57	57	57	57	57	57
	AS resin	43	43	43	43	43	43	43	43	43
	Nylon-6									
	PBT									
	PC									
	PS									
	PVC									
	PP									
	PE									
	POM									
	PVD									
	PPSF									
	PPO									
	PEA									

Table 1 (Cont'd)

Properties of thermoplastic resin composition	Example								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	32.0	37.3	24.3	36.3	33.0	7.0	34.0	30.2	16.3
	72	82	65	71	69	52	71	71	54
	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	Izod impact strength								
	Gloss								
	Dynamic coefficient of friction								
	Specific abrasion loss (x10 <sup>-3</sup> )	10	10	10	10	10	10	10	10
	Izod impact strength after weathering	32.0	37.0	24.1	36.2	32.9	6.9	33.9	30.1
Gloss after weathering	71	80	64	70	68	51	70	70	52

Table 2

		Example									
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Formulation for core-shell par- ticle emulsion	Component (A)	(A-1)	100	100	100	100	100	100	100	100	
		(A-2)									
		(A-3)									
		(A-4)									
Component (B)	(a-1)	21	21	21	21	21	21	21	21	21	
	(b-1)	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	
	(b-2)										
	(b-3)										
	(b-4)										
Emulsifying agent 1		0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	
Emulsifying agent 2											
Distilled water		47	47	47	47	47	47	47	47	47	
Potassium hydroxide											
Conversion of (a-1) (%)		99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	
Properties of core-shell particles	Average particle diameter (nm)	175	175	175	175	175	175	175	175	175	
	Particle diameter distribution										
	Shell content (%)	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2	
	Reactive unsaturated group content (%)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	



Table 2 (Cont'd)

	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Example									
Formulation for Core-shell particles	35	20	20	35	35	40	60	40	40
graft copolymer Monomer	46.5		33.6	45	45	60	20	60	60
AN	18.5			18.5	18.5		20		
MM		80							
GM				1.5	1.5				
PMI			46.4						
MA									
HEMA									
Graft ratio (%)	100	89	100	100	112	58	112	112	
Degree of grafting (%)	55	54	48	54	54	75	88	75	75
Formulation for Graft copolymer	57	100	100	57	57	50	10	20	20
thermoplastic AS resin									
resin ccomposition				43					
Nylon-6									
PBT									
PC	43					50			
PS									
PVC							90		
PP								80	
PE									80
POM									
PVD									
PPSF									
PPO									
PEA									

Table 2 (Cont'd)

	Example								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Properties of thermoplastic resin composition	45.0	20.2	10.3	42.3	38.9	17.1	32.5	7.8	6.3
Izod impact strength									
Gloss	78	83	75	77	76	80	81	72	73
Dynamic coefficient of friction	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.11	0.10	0.10
Specific abrasion loss ( $\times 10^{-3}$ )	10	10	10	10	10	10	40	15	15
Izod impact strength after weathering	44.8	20.0	10.0	42.1	38.8	16.8	32.0	7.5	6.0
Gloss after weathering	76	81	74	75	75	77	77	68	68

Table 3

	Example										Comparative Example		
	19	20	21	22	23	24	25	1	2	3			
Formulation for core-shell particle emulsion	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
Component (A)	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(a-1)	(b-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)				
Component (B)	21	21	21	231	21	21	21	21	21	100			
	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	-			
										99.73			
										0.27			
Emulsifying agent 1	0.84	0.94	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.43	0.84	0.84
Emulsifying agent 2													
Distilled water	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47			47
Potassium hydroxide													
Conversion of (a-1) (%)	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.5			99.4
Properties of core-shell particles	Average particle diameter (nm)	175	175	175	175	175	175	175	175	177	30	230	
	particle diameter distribution												
	Shell content (%)	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2	49.3	-	100	
	Reactive unsaturated group content (%)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	-	-	0.27	

Table 3 (Cont'd)

	Example								Comparative Example		
	19	20	21	22	23	24	25	1	2	3	
Formulation for graft copolymer											
Core-shell particles	60	60	40	60	40	40	40	35	35	35	
Monomer	39	39		39	60	37	37	46.5	46.5	46.5	
ST						20	20	18.5	18.5	18.5	
AN											
MM			60								
GM	1	1		1							
PMI			46.4								
MA							3				
HEMA						3					
58	58	105	58	112	108	108	3	-	100		
Graft ratio (%)	88	88	70	88	75	72	72	2	-	54	
Degree of grafting (%)											
Formulation for Graft copolymer	10	40	50	30	50	50	50	57	57	57	
thermoplastic AS resin						20	20	43	43	43	
resin composition											
Nylon-6											
PBT											
PC											
PS											
PVC											
PP											
PE											
POM	90	60									
PVD			50								
PPSF				70							
PPO					50						
PEA						30	30				

Table 3 (Cont'd)

	19	20	21	22	23	24	25	1	2	3
Properties of thermoplastic resin composition										
Izod impact strength	10.7	14.9	35.4	12.6	22.0	23.1	21.2	4.0	3.5	25.0
Gloss	77	78	85	78	79	80	81	42	45	69
Dynamic coefficient of friction	0.11	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.12	0.20	0.09
Specific abrasion loss ( $\times 10^{-3}$ )	15	10	10	10	10	10	10	31	35	10
Izod impact strength after weathering	10.0	14.0	35.0	12.0	21.1	22.5	20.8	3.0	3.0	24.0
Gloss after weathering	70	73	84	75	74	77	77	30	31	67

As described above, the thermoplastic resin of the present invention contains a graft copolymer obtained by graft-polymerizing a vinyl monomer onto colloidal silica-core silicone-shell particles each having a structure such that the shell made of a polyorganosiloxane covers the core of a colloidal silica particle through siloxane bond. Therefore, the colloidal silica particles can fully exhibit their reinforcing effect. Further, due to the reactive unsaturated groups bonded to the siloxane side chains in the silicone shells, the graft copolymer formed by the graft polymerization of the core-shell particles with other organic monomers can have a higher graft ratio.

In addition, according to the present invention, in the case where a polymer inherently having poor compatibility with colloidal silicas and/or polyorganosiloxanes is modified with the colloidal silica-core silicone-shell particles described above, the core-shell particles can be made compatible with such a polymer by graft-polymerizing onto the particles a monomer which gives a polymer having compatibility with the polymer to be modified by blending. Thus, it becomes possible to obtain thermoplastic resin compositions having newly imparted properties. This means that properties of colloidal silica particles and/or polyorganosiloxanes can be imparted to other polymers, and as a result, polymers having improved impact strength, sliding property, weatherability, and other properties can be obtained.

Furthermore, the thermoplastic resin of the present invention is advantageous in that the graft copolymerization of the desired monomer(s) with the colloidal silica-core silicone-shell particles can be conducted easily and efficiently. In view of the above-described advantages, it is apparent that the present invention greatly contributes to the polymer alloy technology and, hence, is of considerable industrial significance.

While the invention has been described in detail and with reference to specific embodiments thereof, it will be apparent to one skilled in the art that various changes and modifications can be made therein without departing from the spirit and scope thereof.

#### Claims

1. A thermoplastic resin containing a graft copolymer obtained by graft-polymerizing at least one vinyl monomer onto silica-core silicone-shell particles comprising
  - (A) from 99.9 to 5% by weight of cores which are colloidal silica particles and
  - (B) from 0.1 to 95% by weight of shells comprising an organosiloxy group represented by the formula



wherein  $R^1$  which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms, Q represents hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, p is an integer of 1 to 3, and q is an integer of 0 to 2, with proviso that  $(p+q)$  is an integer of 1 to 3, and/or a polyorganosiloxane represented by the average composition formula



wherein  $R^2$  which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms and a is a number of 0.8 to 3.0, wherein 0.02 to 100 mole% of the sum of  $R^1$  and  $R^2$  are groups containing a reactive unsaturated group.

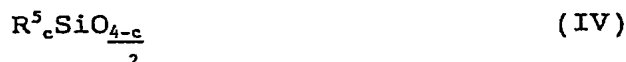
2. A thermoplastic resin as claimed in claim 1, wherein the cores of said core-shell particles are a dispersion in water of silica particles.

3. A thermoplastic resin as claimed in claim 1, wherein the shell of said core-shell particles is a polyorganosiloxane comprising a hydrolyzate or condensate of an organosilicon compound (a) represented by the formula



5 wherein  $R^3$  which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms,  $R^4$  represents an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, and b is an integer of 1 to 3,

or a polycondensate of the organosilicon compound (a) and a polyorganosiloxane having 2 to 10 silicon atoms and not having a hydroxyl group, containing a structural unit represented by the average composition formula



15

wherein  $R^5$  which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group, and c is a number of 0.8 to 3.0, wherein 0.02 to 100 mole% of the sum of  $R^3$  and  $R^5$  are groups containing a reactive unsaturated group.

20

4. A process for producing a thermoplastic resin, which comprises graft-polymerizing at least one vinyl monomer onto silica-core silicone-shell particles comprising
- (A) from 99.9 to 5% by weight of cores which are colloidal silica particles, and
  - (B) from 0.1 to 95% by weight of a shell comprising an organosiloxy group represented by the formula

25



30

wherein  $R^1$  which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms, Q represents hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, p is an integer of 1 to 3, and q is an integer of 0 to 2, with proviso that (p+q) is an integer of 1 to 3, and/or a polyorganosiloxane represented by the average composition formula

35



40

wherein  $R^2$  which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms and a is a number of 0.8 to 3.0, wherein 0.02 to 100 mole% of the sum of  $R^1$  and  $R^2$  are groups containing a reactive unsaturated group,

45

said graft polymerization being conducted in an emulsion containing the core-shell particles.

5. A process as claimed in claim 4, which comprises emulsifying

50

- (A) 100 parts by weight, on a solid content basis, of a colloidal silica,
- (B) from 1 to 1,900 parts by weight of either an organosilicon compound (a) alone represented by the formula

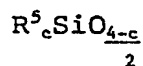


55

wherein  $R^3$  which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms,  $R^4$  represents an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, and b is an integer of 1 to 3

or a mixture of the organosilicon compound (a) and a polyorganosiloxane (b) containing a structural unit represented by the average composition formula

5



(IV)

10

wherein  $\text{R}^5$  which may be the same or different each represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 8 carbon atoms and c is a number of 0.8 to 3.0, containing no hydroxyl group, and having 2 to 10 silicon atoms, wherein 0.02 to 100 mole% of the sum of  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^5$  are groups containing a reactive unsaturated group,

15

(C) from 0.1 to 5 parts by weight of an emulsifying agent per 100 parts by weight of the sum of components (A) and (B) above, and

(D) from 100 to 500 parts by weight of water per 100 parts by weight of the sum of components (A) and (B) above, and

simultaneously conducting hydrolysis and polycondensation reaction of the organosilicon compound (a), or conducting copolycondensation reaction of a hydrolyzed product of the organosilicon compound (a) and the polyorganosiloxane (b).

20

6. A process as claimed in claim 4, wherein the colloidal silica particles are in the form of a dispersion in water of colloidal silica particles.

25

30

35

40

45

50

55